

**Ondřej Kaman**

Příprava a studium kyselých solí  
jako případných protonových vodičů

**UNIVERZITA KARLOVA**

**Přírodovědecká fakulta**

Katedra anorganické chemie

Diplomová práce

Praha 2007

## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval sám a v seznamu literatury uvádím všechny prameny, z nichž jsem čerpal.

V Praze dne 15.8.2007

Ondřej Kaman

## *Věnování*

*Třebaže předestřený text je spíše jenom zmínkou vybraných výsledků práce, kterou se zabývám na Katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty University Karlovy, dovolil bych si i na jeho začátku věnovat celou onu činnost, jež - pevně věřím - není ohraničená anorganickou chemií, těm lidem, kteří pochopili, že není samostatné anorganické chemie, samostatné organické chemie, že neexistuje analytická chemie či fyzikální chemie jako taková, nýbrž že je jen jedné a jediné chemie, a proto věnuji tuto práci právě lidem, kteří s takovým vědomím ke své práci a studiu přistupují.*

## Poděkování

Před úvodem i předmluvou bych chtěl hned na jedné z prvních stránek tohoto dokumentu, který sice zachycuje mou vlastní činnost, vyjádřit poděkování těm lidem, bez jejichž přispění bych svou práci uskutečnit nemohl. Nejprve a přednostně musím poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, CSc. za jeho vedení při mém studiu a práci, za jeho pomoc při řešení řady problémů zejména z oblasti krystalografie, dále za zajištění řady cenných spoluprací a za širokou podporu a pomoc vůbec.

Dále děkuji zejména RNDr. Ivaně Císařové a Doc. Dr. Robertu Gyepesovi za provedení mnoha difrakčních experimentů na monokrystalech. Zvláště RNDr. Ivaně Císařové musím vyjádřit svůj obdiv za úsilí, jež vynaložila při snaze využít alespoň nějaký krystal z malého výběru mnohdy velmi nekvalitních krystalků, které často byly jediným výsledkem mnoha pokusů. Za strukturní data patří mé poděkování rovněž RNDr. Lubomíru Smrčokovi z Ústavu anorganické chemie Slovenské akademie věd, který nám zprostředkoval měření neutronové difrakce v Studsvicku i v Mnichově a dále rovněž zajistil měření neutronové spektroskopie v Grenoblu, jejímž zpracováním se však teprve budeme zabývat.

RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. bych chtěl poděkovat za vědeckou i pedagogickou pomoc při využití Infračervené a Ramanovy spektroskopie pro charakterizace připravených látek a pro studium pevné fáze vůbec. Za měření stejnosměrné vodivosti patří mé poděkování Ing. Karlu Žďánskému, Ph.D. z Ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR.

Konečně bych rád vyjádřil své upřímné poděkování Prof. RNDr. Ivanu Lukešovi, CSc. za jeho neobyčejně shovívavý a vstřícný přístup k mému působení na Přírodovědecké fakultě UK.

# Obsah

1. Seznam zkratk a zvláštní notace	7
2. Seznam použitých symbolů	9
3. Předmluva	11
4. Úvod	12
4.1. Úvod k protonové vodivosti	12
4.2. Vodíková vazba a její význam	12
4.3. Typy protonových vodičů a principy protonové vodivosti	15
4.3.1. Hydratované polymerní materiály a jejich komposity – základ PEM	15
4.3.2. Další vysoce hydratované materiály	19
4.3.3. Oxidové materiály	21
4.3.3.1. Perovskity	21
4.3.3.2. Pyrochlory	22
4.3.3.3. Další oxidy a příbuzné látky	22
4.3.4. Soli oxokyselin	23
5. Teoretická část	28
5.1. Užití práškového difraktometru k určení orientace monokrystalu	28
5.2. Měření vodivosti	31
6. Experimentální část	33
6.1. Použité látky	33
6.2. Použité metody a přístroje	33
6.3. Použitý software	37
6.4. Synthesa a charakterizace látek	37
7. Výsledky a diskuse	104
7.1. Studium monohydrátu dihydrogenfosforečnanu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DabP2)	104
7.1.1. Neutronová strukturní analýza	104
7.1.2. Orientace monokrystalu	108
7.1.3. Měření vodivosti	110
7.2. Soli methylovaného analoga 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu	113
7.2.1. Dihydrogenfosforečnan 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DMDabP2)	113

7.2.2.	Hydrogensíran 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DMDabS2)	116
7.2.3.	Vibrační projevy DMDabP2 a DMDabS2	118
7.2.4.	Měření vodivosti	120
7.3.	Některé nové hydrogensírany	123
7.3.1.	Hydrogensíran 1,4-dimethylpiperazinia(2+) (DMPiprS2)	123
7.3.1.1.	Vibrační projevy DMPiprS2	125
7.3.2.	Hydrogensíran tetrafenylarsonia (AsPh4S)	126
7.3.2.1.	Vibrační projevy AsPh4S	128
7.3.3.	Hydrogensíran dicyklohexylamonia (DCHS)	129
7.3.3.1.	Vibrační projevy DCHS	131
7.4.	Některé nové kyselé fosforečnany	132
7.4.1.	Kyselé fosforečnany 1-(1-naftyl)ethylamonia	132
7.4.2.	Trojklonná modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEAP- $\alpha$ )	135
7.4.3.	Jednoklonná modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEAP- $\beta$ )	138
7.4.4.	Vibrační projevy NEAP- $\alpha$ a NEAP- $\beta$	139
7.4.5.	Dihydrát hydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEA2P)	141
7.4.5.1.	Vibrační projevy NEA2P	143
7.4.6.	Rezoluce racemátu 1-(1-naftyl)ethylaminu	144
7.4.7.	Dihydrogenfosforečnan fenylamonia (AnP)	146
7.5.	Nová modifikace tribenzylaminu	149
7.6.	Vývoj práce – hledání zajímavých struktur	151
8.	Závěr	157
9.	Dodatky	159
9.1.	Nomenklatura látek	159
9.2.	Formátování a typografické konvence	159
9.3.	Infračervená a Ramanova spektra vybraných látek	159
10.	Literatura	160

# 1. Seznam zkratek a zvláštní notace

## *Zkratky obecného významu*

$^1\text{H NMR}$	protonová nukleární magnetická resonance
Ar	aryl
br	široký pás vibrace v IR spektru (broad)
DC	stejnoseměrný proud (Direct Current)
DMSO	dimethylsulfoxid
DRIFTS	technika měření FT IR založená na difusní reflexi (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform)
DSC	diferenční scanovací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTGS	deuterovaný triglycin síran (Deuterated Triglycine Sulfate)
HUAs	$\text{H}_3\text{OUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hydrogen uranyl arsenate tetrahydrate)
HUP	$\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate)
IR	infračervená spektroskopie (infrared)
m	střední intenzita vibračního projevu v IR spektru (medium)
PBI	poly(2,2 <sup>1</sup> -( <i>m</i> -phenylene)-5,5 <sup>1</sup> -bibenzimidazole)
PEK	polyetherketon
PEM	Proton Exchange Membrane nebo Polymer Electrolyte Membrane
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PESF	polyethersulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
rg	kruhová vibrace (ring)
rtg	rentgenová, ve spojení s difrakční analýsou
RVO	rotační vakuová odparka
s	silná intenzita vibračního projevu v IR spektru (strong)
sci	nůžková vibrace (scissoring)
sh	raménko, při označení vibrace v IR spektru (shoulder)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SPEEK	sulfonovaný polyetheretherketon
SPSU	sulfonovaný bisfenol- <i>A</i> -polysulfon
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion

vw	velmi slabá intenzita vibračního projevu v IR spektru (very weak)
w	slabá intenzita vibračního projevu v IR spektru (weak)
$\gamma$	mimorovinná vibrace (out-of-plane bending)
$\delta$	deformační vibrace nebo rovinná deformační vibrace (in-plane bending)
$\nu$	valenční vibrace (stretching)
$\nu_{as}$	antisymetrická valenční vibrace
$\nu_s$	symetrická valenční vibrace
$\rho$	kolébavá vibrace (rocking)

### *Notace látek*

<b>AnP</b>	dihydrogenfosforečnan fenylamonia
<b>AsPh4S</b>	hydrogensíran tetrafenylarsonia
<b>DCHS</b>	hydrogensíran dicyklohexylamonia
<b>DabP2</b>	dihydrogenfosforečnan 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia
<b>DMPiprS2</b>	hydrogensíran 1,4-dimethylpiperazinia (2+)
<b>DMDabP2</b>	dihydrogenfosforečnan 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia
<b>DMDabS2</b>	hydrogensíran 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia
<b>NEAP-<math>\alpha</math></b>	trojklonná modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia
<b>NEAP-<math>\beta</math></b>	jednoklonná modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia
<b>NEA2P</b>	dihydrát hydrogensíranu 1-(1-naftyl)ethylamonia



## 2. Seznam použitých symbolů

$\langle XYZ \rangle$	úhel spojnicí atomů X, Y a Z
$a$	mřížkový parametr a – délka translace podél osy a
<b>A, A', B, B'</b>	normálové vektory popisující určité roviny
<b><math>a, a', b, b', c, c'</math></b>	směrové vektory popisující krystalografické osy
$a_k, b_k$	délkové rozměry obdélníkového kontaktu
$b$	mřížkový parametr b – délka translace podél osy b
$c_M$	molární koncentrace
$c$	mřížkový parametr c – délka translace podél osy c
$d(XY)$	vzdálenost atomů X a Y
$D_x$	hustota látky vypočítaná z rtg struktury
$E$	intenzita elektrického pole
$G$	vodivost
$hkl$	difrakční indexy dané roviny
$I$	elektrický proud
$I_d$	proudová hustota
$k$	koefficient rozšíření (u nejistot)
$M_r$	relativní molekulová hmotnost
$r$	poloměr kruhového kontaktu
$S$	goodness of fit
$S_k$	plocha kontaktu
$T$	teplota
$t$	tloušťka měřeného vzorku
$T_{max}$	maximální transmitance v korekci na absorpci
$T_{min}$	minimální transmitance v korekci na absorpci
$T_p$	teplota fázového přechodu
$U_{eq}$	ekvivalentní isotropaní teplotní faktor
$U_{iso}$	isotropní teplotní faktor
$U^{mn}$	teplotní faktory anisotropního upřesnění ( $m, n = 1, 2, 3$ )
$u_x$	nejistota veličiny x
$U_x$	rozšířená nejistota veličiny x
$V$	objem základní buňky

$x$	frakční souřadnice na krystalografické ose a
$y$	frakční souřadnice na krystalografické ose b
$z$	frakční souřadnice na krystalografické ose c
$Z$	počet vzorcových jednotek
$2\theta$	difrakční úhel
$\alpha$	mřížkový parametr $\alpha$ – úhel $\alpha$
$\beta$	mřížkový parametr $\beta$ – úhel $\beta$
$\gamma$	mřížkový parametr $\gamma$ – úhel $\gamma$
$\Delta\xi_{\max}$	maximální odchylka měřené veličiny $\xi$
$\Delta\rho_{\max}$	globální maximum na mapě elektronových hustot
$\Delta\rho_{\min}$	globální minimum na mapě elektronových hustot
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	maximum na množině podílů změn parametrů a jejich směrodatných odchylek při upřesňování struktury
$\theta$	Braggův úhel
$\lambda$	vlnová délka
$\mu$	absorpční koeficient
$\sigma$	specifická vodivost
$\varphi$	odchylka dvou přímk nebo přímky od roviny (od její normály)

Značení základních parametrů a kritérií souvisejících s řešením a upřesňováním struktury vychází z dokumentu „The SHELX-97 Manual“ [1] a plně odpovídá konvencím používaným v současné době v Acta Crystallographica.

### 3. Předmluva

Hlavním cílem probírané práce nebylo připravovat materiály, které by byly skvělými protonovými vodiči, které by se staly aplikačně zajímavé, ba ani jím nebyla systematická studie detailně mapující soubor sloučenin určitého druhu, ale chtěli jsme se pokusit nahlédnout na protonovou vodivost v kontextu velmi krátkých vodíkových vazeb, vycházejíce ze zkušenosti se sloučeninou, jejíž krátké vodíkové vazby byly pozoruhodným strukturním prvkem a současně protonová vodivost, třebaže nevelká, zajímavou vlastností této památné látky. My jsme se nepokoušeli optimalizovat dobře a dlouho známé skupiny protonových vodičů a zabývat se materiály, které mají o mnoho řádů vyšší vodivost, ale chtěli jsme se podívat na elementární aspekty protonové vodivosti krystalických sloučenin obsahujících krátké vodíkové vazby, přičemž jsme postupovali v těch intencích, abychom nejprve takové látky získali a zároveň potvrdili, že i naše jednoduché a příliš zobecňující předpoklady o genezi sítí vodíkových vazeb, o něž jsme se veskrze opírali, se nechají alespoň v rámci námi studovaných systémů použít - použít při snaze ony vhodné látky připravit. Z tohoto pohledu se pak stala naše práce především hledáním, pátráním po zajímavých architekturách, ale též opakujícím se zklamáním nad látkami, jejichž struktury nám unikaly spolu s mizející vidinou jejich krystalizace.

*Ondřej Kaman*

## 4. Úvod

### 4.1. Úvod k protonové vodivosti

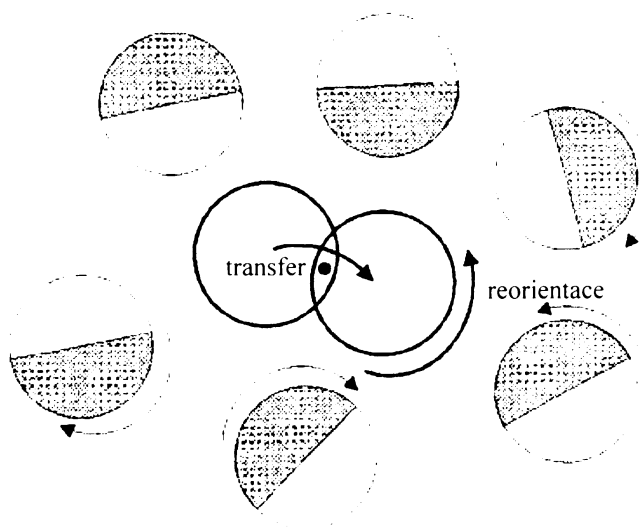
Podněty k výzkumu protonové vodivosti nevyplývají jen z pouhé snahy poznat podstatu zajímavého procesu uplatňujícího se v obou kondenzovaných fázích, ale vycházejí též z požadavků soudobých aplikací pevných protonových vodičů anebo jsou evokovány teprve nově se rozvíjejícími technologiemi. Připomeňme si především jejich časté použití v různých čidlech pro analýzy plyných směsí: potenciometrický senzor  $H_2$ , amperometrické senzory  $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO$  a  $NO_2$ , vysokoteplotní potenciometrické senzory alkanů a alkoholů. Protonové vodiče jsou také ale součástí elektrod některých analyzátorů využívajících enzymy ke stanovení např. glukosy či cholesterolu. Avšak hlavní oblast uplatnění protonových vodičů představují vodíkové palivové články, ve kterých jsou z nich konstruovány separátory umožňující průchod protonů (např. články s tzv. PEM = Proton Exchange Membrane nebo SOFC = Solid Oxide Fuel Cell). Další aplikační výhledy zahrnují elektrochromní systémy pro zobrazovací jednotky, chemické reaktory pro reakce řízené tokem protonů (hydrogenační a dehydrogenační průmysl), regulace tlaku vodíku v plyných směs či jeho separace (protonové pumpy), elektrolýza přímo v plyné fázi a podobně.

### 4.2. Vodíková vazba a její význam

Isolovaný proton si téměř ani nelze představit ve struktuře jakékoli látky; vždy totiž silně interaguje s elektronovou hustotou ve svém nejbližším okolí. I v oktaedrických či tetraedrických dutinách kovů není volný; musíme jej pokládat za vázaný na delokalizované elektrony vodivostního pásu, s kterým interaguje prostřednictvím orbitalu  $1s$ . Nicméně v ostatních látkách musí nutně interagovat s valenčními elektrony jednoho, často však dvou a někdy i tří atomů. Tak vznikají jednoduché vazby, často však složitější vodíkové vazby a někdy i víceřadové vazebné systémy. Interakce protonů s elektronovou hustotou atomů je velmi silná. Jistou představu si učiníme na základě porovnání délky vazby O-H, která při absenci jiných potenciálních protonových akceptorů v okolí vodíkového atomu bývá kratší než 100 pm. Nicméně pro iontový poloměr oxidového aniontu se udává 140 pm [2]. Proton je tedy mohutně zanořen do elektronového obalu kyslíkového atomu. Pokud se ovšem v okolí

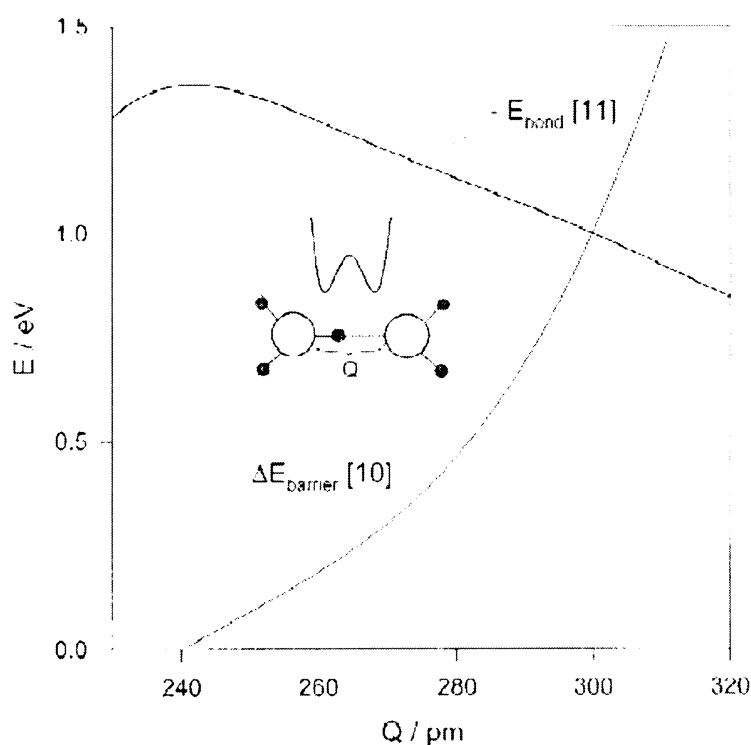
nalézá například další atom kyslíku, vzniká vodíková vazba, která - zjednodušeně řečeno - představuje kombinaci jedné pevné a krátké vazby vodíkového atomu s tzv. protonovým donorem a jednu dlouhou a slabou vazbu téhož vodíkového atomu s tzv. protonovým akceptorem. Tuto asymetrickou vodíkovou vazbu charakterizují vzdálenosti kyslíkových atomů v rozmezí zhruba 250 – 280 pm. Někdy se stává, že se jejich prostorová separace sníží na přibližně 240 pm a tehdy jsou obě vazby vodíkového atomu rovnocenné. Zde již dokonale vychází najevo bezsmyslnost formálních pojmů protonového donoru a akceptoru.

Protony se zcela jistě nemohou pohybovat ve struktuře kondenzované látky na delší vzdálenost samy. Jejich pohyb kapalnou i pevnou fází umožňuje jen zapojení větších částic, jejichž součástí se proton alespoň na určitou dobu nutně stává. Velmi obecně lze formulovat dva mechanismy takového protonového transportu. Proton může být po delší dobu vázán na větší částici, jako třeba na  $H_2O$ , spolu s níž nebo s nimiž se může v látce pohybovat. Současně se samozřejmě předpokládá opačný pohyb neutrálního nosiče. Tento mechanismus se označuje jako vehiklový mechanismus (vehicle mechanism). Naproti tomu Grotthusův mechanismus (obr. 1) předpokládá uplatnění rotačního pohybu těchto protonových nosičů, jejichž těžiště pak zůstává na stejném místě, jejich dynamika má charakter pouhých reorientací. Součástí Grotthusova mechanismu musí být i druhý krok navazující na reorientaci a to vlastní protonový transfer od jednoho atomu (donorového atomu) k druhému (akceptorovému atomu), přičemž, jak použitá terminologie již napovídá, k protonovému transferu dochází prostřednictvím vodíkové vazby .



Obr. 1. Dva základní prvky Grotthusova mechanismu protonové vodivosti: protonový transfer v rámci vodíkové vazby a reorientace, převzato z [2] a poněkud upraveno.

S ohledem na význam Grotthusova mechanismu pro pevnou fázi se nyní dostáváme k diskusi nejzákladnějšího konceptu protonové vodivosti – vodíkové vazby - a to v kontextu protonového transferu a reorganizace struktury. Úloha vodíkové vazby je do jisté míry protichůdná [3]; sama totiž podmiňuje protonový transfer od jednoho atomu k druhému, ale na druhou stranu je rovněž sama jistou vazbou, tedy překážkou, která ztěžuje reorientaci protonových nosičů, neboť při jejich rotaci musí být přerušena. Nyní je zřejmé, že kritickou úlohu bude zastávat její délka. Dlouhá vodíková vazba znamená příliš vysokou energetickou bariéru mezi potenciálovými minimy energie vodíkového atomu, a tudíž protonový transfer a výměna rolí protonového donoru a akceptoru je u dlouhé vodíkové vazby obtížná. Naopak však příliš krátká a pevná vodíková vazba zavádí příliš velké energetické nároky pro lokální reorganizaci struktury, a tudíž brzdí reorientační procesy. Danou skutečnost dobře dokumentuje modelový příklad závislosti energetické bariéry protonového transferu a energie vodíkové vazby na prostorové separaci kyslíkových atomů u iontu  $H_3O_2^+$  (obr. 2). Tyto závislosti byly sice nalezeny *ab initio* výpočty na izolovaném dimeru vody, ale jsou dosti názorným dokladem vyložené potřeby kompromisu při stanovení optimální délky vodíkové vazby u dobrého protonového vodiče.



Obr. 2. Energie bariéry  $\Delta E_{barrier}$  protonového transferu a energie vodíkové vazby  $E_{bond}$  v iontu  $H_3O_2^+$  v závislosti na vzdálenosti  $Q$  kyslíkových atomů, převzato z [4], ale původní data obsahují práce [5-6].

## 4. 3. Typy protonových vodičů a principy protonové vodivosti

### 4.3.1. Hydratované polymerní materiály a jejich komposity – základ PEM

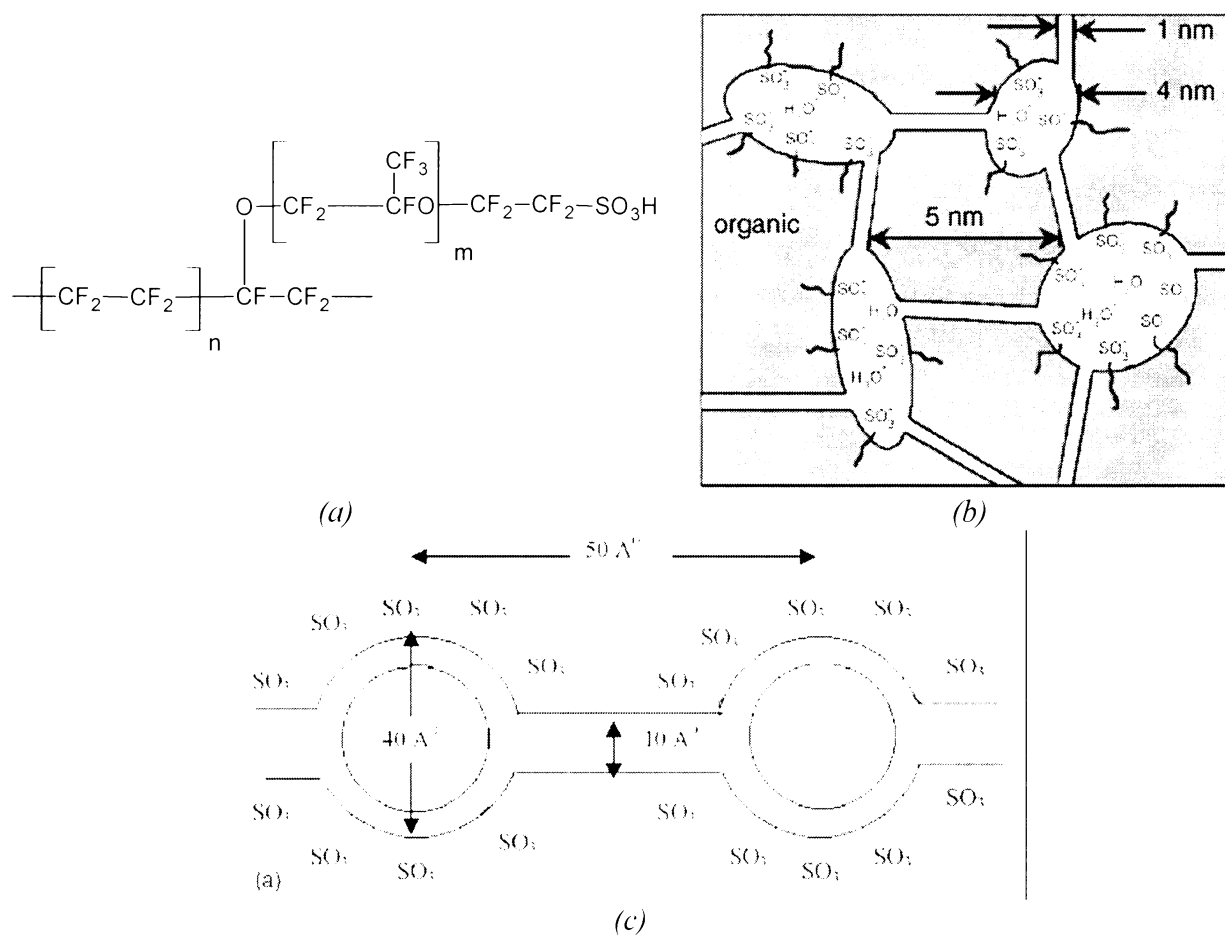
Úspěšné protonové vodiče nasazované v palivových článcích typu PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) jsou svou povahou polymerní materiály připravené ve formě membrán. Vycházejí z několika základních typů architektury, kterou mohou být perfluorované ionomery, alifatické uhlovodíkové polymery, aromatické polymery či kompozitní materiály založené na „komplexech“ kyselina-base [7]. Základní přehled typů těchto polymerních materiálů, u nichž je protonová vodivost dosahována hydratací nebo dopováním kyselinou, poskytuje tab. 1 [8, 9].

Tab. 1. Základní typy protonových vodičů na bási polymerních materiálů:

Typ	Struktura	Vlastnosti
perfluorované membrány	kostra: perfluorovaný uhlovodík jako PTFE postranní řetězce: perfluorované řetězce zakončené sulfonovou kyselinou	odolnost vůči oxidačním i redukčním vlivům
částečně fluorované membrány	kostra: perfluorovaný uhlovodík postranní řetězce: uhlovodíkové řetězce, které se snadno modifikují	relativně pevné, ale degradují rychle
nefluorované uhlovodíkové membrány	polymerní uhlovodíkový základ modifikovaný polárními skupinami	nízká chemická a tepelná stabilita, dobrá mechanická odolnost
nefluorované aromatické membrány	polymerní aromatický základ modifikovaný polárními skupinami	chemicky stálé i při vyšší teplotě, tepelná stabilita, mechanická odolnost
kompozitní membrány kyselina-base	polymerní kostra s basickými skupinami dopováno monomerní kyselinou	vysoká tepelná stabilita, odolné vůči oxidačním, redukčním a kyselým podmínkám

Historie těchto obvykle významně hydratovaných polymerních membrán, často obsahujících kovalentně navázané kyselé skupiny či částice kyseliny nekovalentně se vážící, začala u sulfonovaných polymerů aromatického základu. Již v roce 1959 se testovaly polymerní membrány získané kondenzací fenol-sulfonové kyseliny s formaldehydem [10]. Daleko úspěšnější a odolnější byly však membrány vyvinuté v šedesátých letech pro

vesmírnou loď Gemini založené na ještě dále částečně sulfonované polystyrensulfované kyselině [11]. Taková membrána vykazovala podstatně vyšší výkonovou hustotou. Jejich horší mechanické vlastnosti (především křehkost v suchém stavu) se odstranily zesíťováním polymerní kostry divinylbenzenem [12]. V sedmdesátých letech vznikl pak prototyp základní skupiny těchto materiálů, perfluorovaných ionomerů, a to Nafion® čili perfluorosulfová kyselina. Nafion® byl vyvinut firmou Du Pont a právě tento nový typ struktury znamenal zvýšení protonové vodivosti o dva řády a zásadní zlepšení chemické odolnosti. Strukturu Nafionu®, jenž se stal standardem na poli separátorů elektrodoových prostorů v palivových článcích, ve smyslu jeho chemické konstituce vyjadřuje obr. 3a, ale již zde zdůrazníme, že sulfonové kyseliny jsou hydratované.

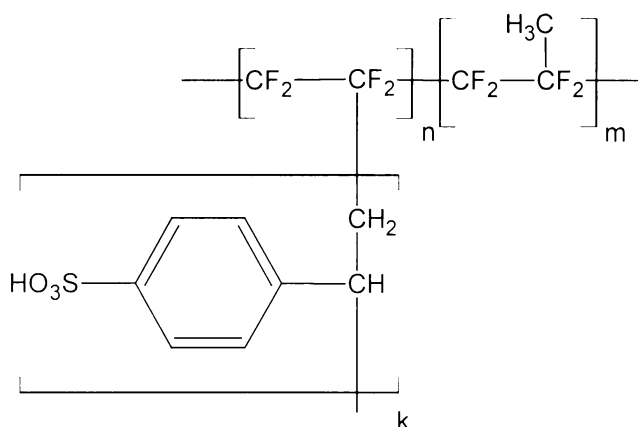


Obr. 3. Nafion® - prototyp perfluorovaných membrán: (a) chemická konstituce, (b) jeho mikrostruktura založená na „random network model“, převzato z [7]. (c) mikrostruktura založená na „cluster network model“, převzato z [7].



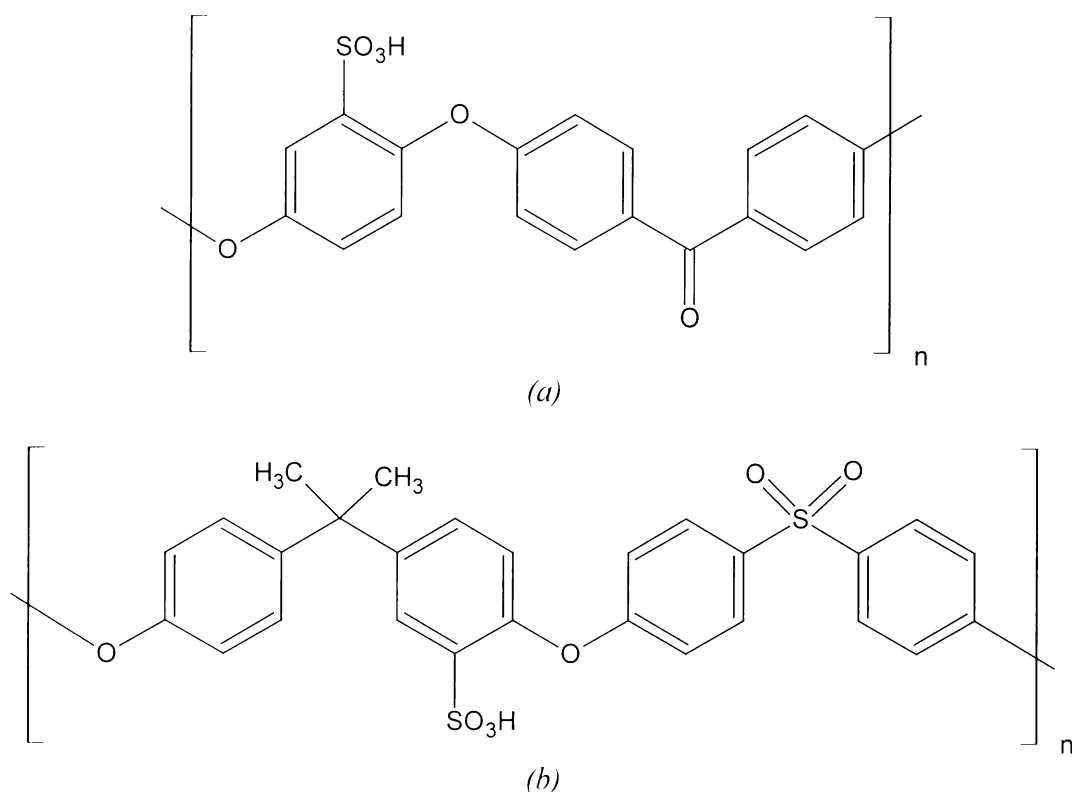
Mikroskopickou strukturu membrány úspěšně popsali Gierke a Hsu [13], kteří zformulovali tzv. „cluster network model“ předpokládající, že dochází k separaci fluorofilní polymerní fáze a hydrofilních zón, tvořících pak inverzní micelární strukturu. Tu popisovali autoři jako systém kulových clusterů propojených úzkými kanálky (obr. 3c). Z hlediska poznání distribuce vody v těchto materiálech jsou velmi zajímavé výsledky Okada *et al.* [14], který ukazuje, že zhruba polovina molekul vody se nalézá v primárních hydratačních sférách sulfonových skupin (tedy ve sférách aniontů těchto kyselých skupin a též uvolněných protonů) a zbylá polovina není příliš silně asociovaná - vyskytuje se v sekundárních, terciárních a vyšších hydratačních vrstvách. Novější modifikací původního modelu je „random network model“ [15], který uvažuje i přechodnou zónu postranních perfluorovaných řetězců, zakončených kyselou skupinou, intragujících s celým polymerem a mající tendenci vytvářet v něm clustery (obr. 3b). Tento model ve výsledku poskytuje náhodné rozmístění hydratovaných domén v polymeru, přičemž se dají uvažovat i pohyby těchto zón, vedoucí pak i k příčnému transportu protonů.

Nefluorované uhlovodíkové polymery byly studovány pro jejich daleko větší dostupnost, zejména komerční dosažitelnost, ale také pro jejich snazší derivatizaci, neboť zavedení třeba polárních skupin do takových polymerů může vést k daleko větší hydrataci, než která se uplatňuje u Nafionu®. Rozsáhlé studie [16-22] ukázaly celou řadu nefluorovaných nebo částečně fluorovaných polymerů poskytujících velmi zajímavé alternativy k Nafionu®. K nejatraktivnějším z nich patří sulfonované polymery jako struktura na obr. 4.



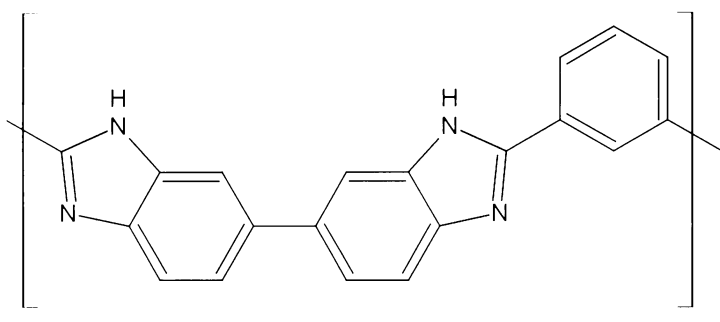
Obr. 4. Částečně fluorovaný polymer s postranními řetězci sulfonovaného polystyrenu.

Hlavní motivací pro využití aromatických uhlovodíků jako polymerního základu je relativně velká stabilita při vyšších teplotách [23]. Hlavní řetězec polyarylenů je většinou [24] vystavěn na principu polyethersulfonů (PESF) [25], polyetherketonů (PEK), v nichž se objevuje různý počet etherových nebo ketonových skupin (PEEK, PEKK, PEKEKK,...) [26] a na základě polyimidů [27]. Takové polymery se obvykle ještě dále sulfonují či se derivatizují fosfonovými skupinami, a tak se přibližují podstatě Nafionu®. Typickým příkladem může být sulfonovaný polyetheretherketon (SPEEK) (obr. 5a) či sulfonovaný bisfenol-*A*-polysulfon (SPSU) (obr. 5b).



Obr. 5. Některé sulfonované aromatické polymery jako alternativy Nafionu®: (a) SPEEK - sulfonovaný polyetheretherketon, (b) SPSU - sulfonovaný bisfenol-*A*-polysulfon.

Poněkud odlišnou skupinou polymerních materiálů, připravovaných dnes pro membrány s vysokou protonovou vodivostí, jsou komposita založená na organickém polymeru nesoucím basické skupiny a na anorganické kyselině, totiž především na kyselině trihydrogenfosforečné dopující strukturu membrány. Nejrozsáhlejší výzkum byl zatím proveden na systému poly(2,2'-(*m*-fenylen)-5,5'-bibenzimidazol)/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (obr. 6) [28]. U tohoto kompozitního systému existuje řada důkazů svědčících o uplatnění Grotthusova mechanismu protonové vodivosti, na které participují i imidazolové skupiny vlastního polymeru [29].



Obr. 6. PBI – základ kompozitního protonového vodiče PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### 4.3.2. Další vysoce hydratované materiály

Jak vyplynulo z popisu struktury Nafionu® a příbuzných materiálů, je pro protonovou vodivost takových systémů zásadní přítomnost vody, která také obsahuje hydratované H<sup>+</sup> uvolněné disociujícími Brønstedovými-Lowryho kyselinami (např. -SO<sub>3</sub>H). Se zcela analogickou podstatou protonové vodivosti se setkáme i u další skupiny pevných protonových vodičů majících však naprosto odlišný chemický základ.

V sedmdesátých letech se řada výzkumných skupin zaměřila na studium protonové vodivosti známých vrstevnatých struktur HUP a HUAs. Jde o kyselé hydráty fosforečnanu uranylu a velmi podobného arseničnanu uranylu typu H<sub>3</sub>OUO<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, kde X je P (HUP) nebo As (HUAs). Velká protonová vodivost těchto látek byla prvně zjištěna Shiltonem a Hoewem v roce 1976 [30]. A následně studovali zejména tito autoři podrobně dynamiku protonů v krystalické fázi [31-37]. Vlastní struktura HUP a HUAs a termodynamika jejich protonové vodivosti byla detailně zpracována spíše v pozdějších publikacích [38-41]. Vysoká protonová vodivost se u obou sloučenin objevuje až nad teplotou fázového přechodu kolem 50 °C. Ze strukturního hlediska je protonová vodivost těchto látek svázána s dynamickou vrstvou molekul vody obsahující přebytečné hydratované H<sup>+</sup>.

Podobné vrstevnaté uspořádání můžeme také nalézt u hydratovaných kyselých forem některých zirkoničitých křemičitanů jako je wadeit či chibinskit, avšak také u mnohem známějších fosforečnanů zirkonia jako α-Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O [42] a γ-ZrPO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) · 2H<sub>2</sub>O [43] či fosfonátů a to především α-Zr-sulfofenylfosfonátů [44] a γ-Zr-sulfofenylfosfonátů [45]. Sulfoarylfosfonáty umožnily také provést zajímavou studii [46], ve které byl sledován vliv různé kyselosti různých snadno dostupných sulfoarylových zbytků na protonovou vodivost připravené sloučeniny. Bylo zjištěno, že vliv kyselosti rozdílných sulfoarylů je

výrazný jen za podmínek nízké relativní vlhkosti odpovídající nízké hydrataci materiálu. Při vyšší relativní vlhkosti se hydrofilní vrstva dostatečně hydratuje a dochází k úplné disociaci všech sulfonových skupin, čímž se rozdíl ve vodivosti smývá.

Z vrstevnatých struktur fosforečnanů zirkonia vycházel i pozoruhodný výzkum Cascioly *et al.*, který se zabýval protonovou vodivostí kompozitních materiálů povahy interkalátů organických basí s touto vrstevnatou strukturou [47-49]. Ukázalo se, že interkaláty obsahující mezi vlastními fosforečnanovými vrstvami molekuly imidazolu, pyrazolu aj. heterocyklických dusíkových basí vykazují významnou protonovou vodivost.

Zatím jsme diskutovali pouze vrstevnaté struktury, které obsahovaly silně hydratované a okyselené paralelní dvojdimensionální zóny, realizující protonovou vodivost ve dvou směrech, ale kromě toho existují i zcela jiné strukturní typy v této skupině protonových vodičů. Hydratované motivy se mohou vyskytovat i ve všech třech krystalografických směrech. Takové strukturní poměry nalezneme u hydratovaných heteropolykyselin, jako je fosfomolybdenová kyselina  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ , fosfowolframová kyselina  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  a silikowolframová kyselina  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  [50, 51]. Tyto krystalické látky jsou tvořeny velkými anionty s Kegginovou strukturou, které jsou vzájemně propojeny systémem molekul vody a přebytečných hydratovaných protonů zakládajících bohatou síť vodíkových vazeb [52, 53]. Zmíněné látky při pokojové teplotě za dostatečné vlhkosti atmosféry vykazují vodivost až řádu  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ . Nicméně s poklesem vlhkosti ztrácejí snadno krystalovou vodu a s dehydratací je spojen výrazný pokles jejich protonové vodivosti. Slabě vázaná krystalová voda také představuje problém při lisování tablet takových látek. Zajímavý přístup, jak zvýšit stabilitu těchto mimořádných protonových vodičů, je zavedení heteropolykyseliny do porézního oxidu křemičitého [54].

Dále se ještě zmiňme o tom, že byly studovány i jiné třídimensionální protonové vodiče patřící do skupiny hydratovaných látek. Velmi dobrým příkladem je kyselina antimoničná, resp.  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [55], která kupodivu není vodivostně citlivá na relativní vlhkost atmosféry [56]. To ovšem neplatí o jiných hydratovaných oxidech, u nichž se protonová vodivost studovala, u látek  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [57] či u  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [58], které při teplotě 150 °C vykazují protonovou vodivost až řádu  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , ale vyžadují podmínky atmosféry nasycené vodními parami.

### 4.3.3. Oxidové materiály

Protonová vodivost oxidů je dobře známa hlavně díky perovskitům, které již nalézají použití jako pevné protonové vodiče v řadě aplikací, ale patří sem nejen perovskity, nýbrž hned několik tříd odlišných oxidů. Podstata a mechanismus protonové vodivosti jsou ovšem pro naprostou většinu těchto látek společné, jde o iontové defekty v oxidové aniontové podmříži a jejich šíření prostřednictvím deformací koordinačních polyedrů kovových atomů spojených s protonovým transferem ve vodíkové vazbě mezi aniontem hydroxidovým a oxidovým [59].

#### 4.3.3.1. Perovskity

Klasickými příklady studia oxidických protonových vodičů jsou perovskity obsahující  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  a  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , a to jmenovitě perovskity  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  a  $\text{SrZrO}_3$ , o nichž je známo, že za vysokých teplot vykazují velkou protonovou vodivost v atmosféře s vysokou relativní vlhkostí nebo v atmosféře bohaté na vodík. Vodivost se ještě zvyšuje významně při dopování kovy vzácných zemin  $\text{M}^{\text{III}}$  jako  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Y}^{\text{III}}$ ,  $\text{La}^{\text{III}}$  [60]. Tak vznikají perovskitové oxidy  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-u}$ , kde  $u$  vyjadřuje deficienci kyslíku v perovskitové oxidové podmříži. Při dopování  $\text{M}^{\text{III}}$  dochází k substituci na B pozicích perovskitu, které předtím obsazoval  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  či  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , a tak se z důvodu elektroneutrálnosti objevují aniontové vakance. Takto deficientní struktury mohou absorbovat molekuly vody z vlhké atmosféry a ty posléze v daných polohách dávají vznik iontům  $\text{OH}^-$ . Zcela konkrétním příkladem může být perovskit  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ , který při 800 °C vyazuje protonovou vodivost  $0.005 \text{ Scm}^{-1}$  a při 1000 °C  $0.018 \text{ Scm}^{-1}$  [61]. V kontextu aplikací těchto látek je nezbytné dodat, že značnou nevýhodu perovskitů  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , jako je  $\text{BaCeO}_3$ , představuje jejich nízká chemická odolnost za provozních podmínek, kdy reagují s  $\text{CO}_2$ . Vyšší stabilitu vykazují perovskity Zr jako třeba  $\text{BaZrO}_3$ , které ovšem nejsou tak vodivé jako  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  analoga [62]. Nicméně dají se připravit i tuhé roztoky perovskitů  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  a  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , u nichž se chemická stabilita a protonová vodivost pohybuje mezi oběma póly čistých látek [59].

Daleko vyšší chemická odolnost a i tepelná stabilita byla docílena u směsných perovskitů jako  $\text{A}_2\text{B}'_{1+x}\text{B}''_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{9-u}$ , kde A je Ba nebo Sr, B' je kov v oxidačním stavu II a B'' je kov v oxidačním stavu V. Takové oxidy jako  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  mají rovněž vedle vysoké stability dokonce i vyšší protonovou vodivost než  $\text{BaCeO}_3$  dopované Nd [63, 64]. Další úspěšnou kombinací představují směsné perovskity  $\text{A}_2\text{B}'_{1+x}\text{B}''_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{6-u}$ , kde A je opět Ba

nebo Sr, B' je kov v oxidačním stavu III a B'' je kov v oxidačním stavu V [65, 66]. Obecně je velkou předností těchto směsných perovskitů zejména jejich stabilita v porovnání s jednoduchými sloučeninami [67, 68].

Se smíšenými perovskity se podařilo také dosáhnout snížení teplot, při kterých je protonová vodivost materiálu aplikačně zajímavá. Pracovní režim při středních teplotách (300 – 700 °C) mohou snad nabídnout perovskity právě o složení  $A_2B'_{1+x}B''_{2-x}M_xO_{9-\alpha}$  jako již zmíněný  $Ba_3CaNb_2O_9$ , ale také komplexnější systémy jako  $Sr_3Ca_{1+x+y}Zr_{1-x}Ta_{1-y}O_{9-\delta}$ , kde  $\delta = (2x + 3y)/2$ , kterému nevadí  $CO_2$  na rozdíl od oxidů Ba [69].

#### 4.3.3.2. Pyrochlory

Pyrochlory jsou oxidy s fluoritovou strukturou obsahující četné kyslíkové vakance. Zajímavým pyrochlorem je na příklad  $La_2Zr_2O_7$ , u kterého byla naměřena významná protonová vodivost při teplotách 600 - 1000 °C [70, 71], již dále zvyšuje substituční dopování Sr za La a Y za Zr [72]. Takové sloučeniny jsou daleko odolnější vůči  $CO_2$  a  $H_2O$  než třeba perovskity typu  $BaCeO_3$  a  $SrCeO_3$  [73]. Jiné materiály jako  $(Gd_{0,98}Ca_{0,02})_2Ti_2O_7$  vykazují velkou protonovou vodivost až při vysokých teplotách podobně jako mnohé perovskity, v tomto případě  $0,01 \text{ Scm}^{-1}$  při 1000 °C [74].

V patentech se rovněž objevují některé pyrochlory zmiňované jako protonové vodiče relevantní z aplikačního hlediska. Jde o látky  $A_2Zr_{2-x}Y_xO_{7-\delta}$ , kde A je La, Nd, Gd nebo Sm a  $Y_2Ti_{2-x}M_xO_{7-\delta}$ , kde M je In nebo Mg [75] a dále o  $A_2(B'_{1+\beta}B''_{1-\beta})O_{6-\lambda}$  a  $A_3(B'_{1+\beta}B''_{2-\phi})O_{9-\lambda}$ , kde A jsou kovy v oxidačním čísle II jako  $Ba^{II}$ ,  $Sr^{II}$ ,  $Ca^{II}$  a  $La^{II}$ , B' jsou trojmocné jako  $Y^{III}$ ,  $Ga^{III}$ ,  $Sc^{III}$ ,  $In^{III}$ ,  $Yb^{III}$  a  $Nd^{III}$ , anebo čtyřmocné jako  $Zr^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$  a  $Ce^{IV}$ , zatímco B'' jsou v oxidačním stavu V, může jít o  $Bi^V$  či  $Nb^V$  [76]. Tyto oxidy se však teprve intenzivně studují a nejsou tak prozkoumané jako perovskity. Zatím nebyly publikovány studie, které by se podrobně zabývaly těmito zmíněnými komplexními pyrochlory z hlediska vztahu protonové vodivosti a složení látky.

#### 4.3.3.3. Další oxidy a příbuzné látky

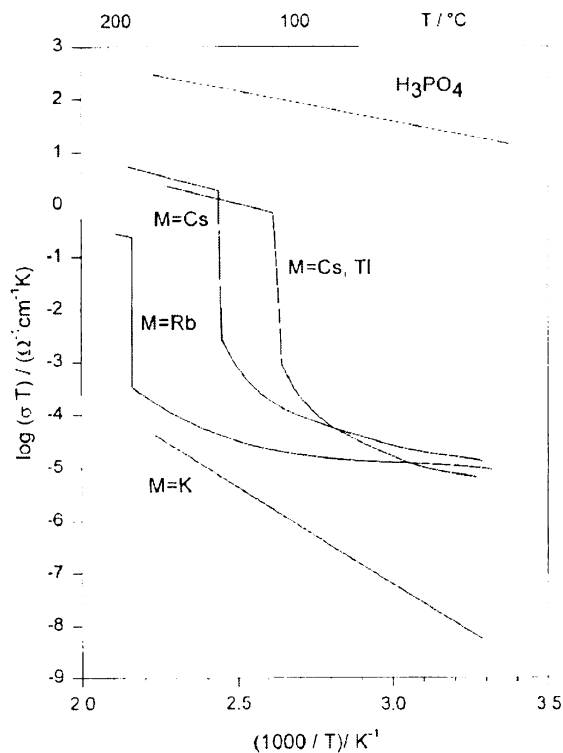
O oxidech  $WO_3$  a  $MoO_3$  je známo, že díky iontovým defektům mohou vystupovat jako protonové vodiče. Ale teprve velmi nadějně výsledky přineslo studium Sotaniho *et al.* [77], který se zabýval tetragonálními wolframovými bronzemi  $Na_{1-x}H_xNbWO_6$ , pro něž byly

naměřeny vodivosti řádu  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  při  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Doplňme, že Nb byl do těchto sloučenin zaveden pro potlačení elektronové vodivosti.

Z dalších příbuzných materiálů se zdají perspektivní modifikovaná skla, z nichž největší pozornost přitahují hlavně chalkogenidová skla umožňující protonovou vodivost za teplot  $100 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  a zachovávající přitom dobré mechanické vlastnosti [78].

#### 4.3.4. Soli oxokyselin

Teoreticky velmi významným a v souvislosti s aplikacemi [79] velmi diskutovaným jevem je fenomén tzv. superprotonové vodivosti, kterou byla nazvána okolnost velké protonové vodivosti spojené s mohutnou aniontovou dynamikou vysokoteplotních fází (tzv. superprotonových fází) některých kyselých solí, původně solí  $\text{MHXO}_4$  a  $\text{M}_3\text{HSeO}_4$ , kde  $\text{M} = \text{Rb}$  a  $\text{Cs}$ , zatímco  $\text{X} = \text{S}$  či  $\text{Se}$ . Ale již v polovině devadesátých let byla známa celá řada superprotonových vodičů s příbuzným složením [2]. Tyto látky přecházejí při teplotě obvykle větší než  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  do tetragonální či klencové modifikace, v některých případech je ještě při vyšší teplotě a při vyšším tlaku popsán přechod do poněkud ještě vodivějších kubických fází. Přechod je spojen s anomálním zvýšením protonové vodivosti (obr. 7) a zavedením velmi významných krystalografických disorderů do struktury látky.

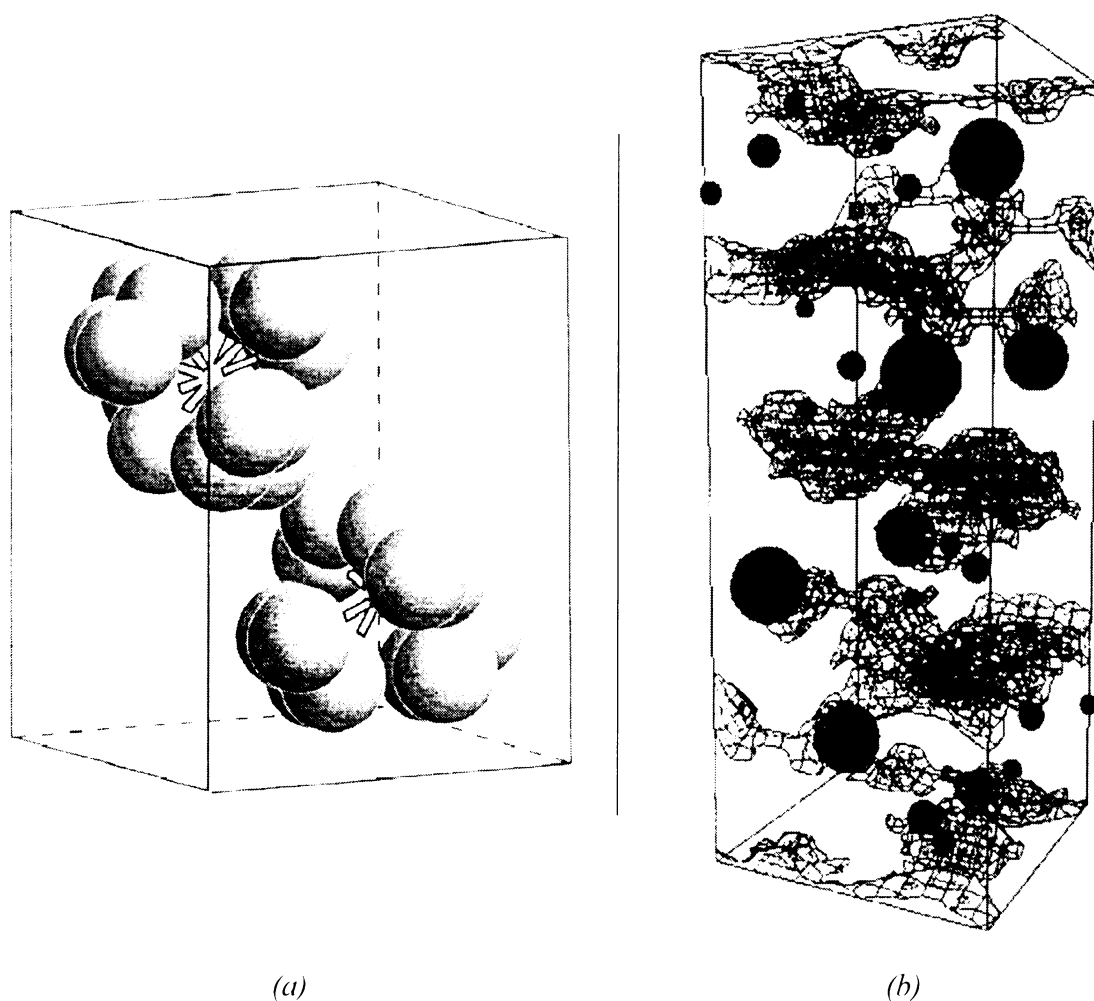


Obr. 7. Arrheniuv výnos protonové vodivosti na teplotě, převzato z [2], kde autoři citují [80].

Obecně lze stran vysokoteplotních fází solí  $\text{MHXO}_4$  a  $\text{M}_3\text{HSeO}_4$  říci, že se typicky specifická vodivost zvyšuje a odpovídající aktivační energie protonového transportu (určená z teplotní závislosti) snižuje s rostoucím poloměrem kationtu kovu, tedy klesá v řadě od  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  k  $\text{Li}^+$ . Takové pozorování není přímo dáno podstatou kovů, ale především slábnoucí vazbou M-O, jejíž pevnost má své důsledky i v krystalové struktuře [81]. Je zajímavé, že u základních kyselých fosforečnanů se tato superprotonová vodivost téměř nevyskytuje, pomineme-li velmi problematický příklad  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , u kterého byl superprotonový přechod publikován, avšak těsně pod teplotou rozkladu látky (odpovídající pozorování by nemuselo být proto zcela relevantní). Obyčejné kyselé fosforečnany jako  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  vykazují velmi malou protonovou vodivost, jak bylo známo již před dlouhou dobou [82, 83].

Zcela první látkou, u níž bylo odhaleno [84] mimořádné zvýšení vodivosti (až na  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ) spojené s fázovým přechodem, charakterizovaným výraznými změnami v uspořádání vodíkových vazeb, je  $\text{CsHSO}_4$ . Vlastní superprotonový přechod představuje nepravý ferroelastický přechod prvního řádu. Při teplotě menší než 414 K se látka nachází v jednoklonné modifikaci s prostorovou grupou  $P2_1/c$ , přičemž tetraedry  $\text{SO}_4$  jsou spojeny prostřednictvím vodíkových vazeb do řetězců běžících ve směru [001]. Při fázovém přechodu se však mění na tetragonální modifikaci se strukturou z prostorové  $I4_1/amd$ . V takové struktuře každý tetraedr  $\text{SO}_4$  může se stejnou pravděpodobností vykazovat čtyři různé orientace (obr. 8a) – struktura vykazuje disorder v lokalizaci  $\text{SO}_4$ . Následkem toho existuje i disorder v lokalizaci H, kdy každý proton může obsazovat jednu ze šesti krystalograficky ekvivalentních posic, zatímco v jednoklonné formě mu náležela právě jediná posice. Podotkněme, že tyto výsledky přinesla neutronová polykrystalická difrakce vysokého rozlišení [85]. Tetragonální modifikace je tedy vysoce disorderovaná a proton se zde může pohybovat přes jeho jednotlivé neobsazené ekvivalentní posice. Takový transport, difuze protonů přes krystalovou strukturu, byla studována u  $\text{CsHSO}_4$  také kvazielastickým neutronovým rozptylem [86]. Na základě těchto studií se pak dá uzavřít, že síť vodíkových vazeb je vystavena stálé rekonstrukci, neboť protony mění své krystalografické polohy. Z hlediska dynamiky struktury lze jasně rozlišit dva druhy difuze, jednak rychlou reorientaci hydrogensíranových aniontů a jednak pomalou translační difuzi samotných protonů [87], jejíž cesty byly zmapovány (obr. 8b).





Obr. 8. Strukturní podstata superprotonových fází: (b) dva ze čtyř tetraedrů  $SO_4$  v tetragonální buňce  $CsHSO_4$  a jejich orientační disorder – každý z nich může zaujímat jednu ze čtyř orientací, převzato z [88], (a) plochy konstantní hustoty pravděpodobnosti výskytu deuteria v tetragonální fázi  $CsDSO_4$ , nalezené na základě reversního Monte Carlo modelování difrakčních dat (zahrnut nejen Braggov, ale i difusní rozptyl), kde jsou zřetelně vidět difusní cesty. převzato z [87].

Při popisu struktury tetragonálního  $CsHSO_4$  si zdůrazněme velmi důležitou charakteristiku těchto superprotonových fází, již je zmíněné neuspořádání v protonové podmříži. Jde o důsledek skutečnosti, že počet krystalograficky, a tudíž i energeticky ekvivalentních posic vodíkových atomů přesahuje skutečný počet vodíkových atomů v základní buňce. Výsledkem diskutovaného disorderu je také vznik disorderovaných sítí vodíkových vazeb, kdy jednotlivé vodíkové vazby jsou posičně i orientačně neuspořádané. Obecně pak konstatujme, že dochází ke vzniku tzv. delokalizovaných vodíkových vazeb, pokud je disorder dynamický jako u těchto struktur. Pro takové krystalické látky se dá naměřit

vysoký protonový difusní koeficient a vysoká protonová vodivost [89]. Jen pro zřejmost výkladu ještě dodejme, že tento typ neuspořádání (disorder vodíkových vazeb) je samozřejmě něčím jiným než disorder v pozicích protonů u vodíkové vazby s dvouminimovou potenciálovou jámou.

Delokalizované vodíkové vazby byly dodnes popsány u vysokoteplotních forem, představujících tedy superprotonové fáze, celé řady solí obecného složení  $MHXO_4$ ,  $M_3H(XO_4)_2$ ,  $M_4H_2(XO_4)_3$ ,  $M_5H_3(XO_4)_4 \cdot xH_2O$ ,  $M_6H_7(XO_4)_8 \cdot H_2O$ , kde  $M = K, Rb, NH_4$  či  $Cs$ ,  $X = S$  nebo  $Se$  a  $CsH_2X'O_4$ , kde  $X' = P$  nebo  $As$  a dále tuhých roztoků na jejich basi. Většinu látek výše uvedeného složení, které byly dosud objeveny, uvádí tab. 2.

Tab. 2. Látky s fázemi zahrnujícími delokalizovanými vodíkovými vazbami:  $T_p$  – teplota fázového přechodu:

Složení	$T_p$ [K]	Symetrie	$d(D-H...A)$ [Å]	Další literatura
RbHSO <sub>4</sub>	466* [90]	$B2_1/a \rightleftharpoons$ tetragonální [90]	2,530 2,620	
(NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>	496 [91]	$B2_1/a \rightleftharpoons$ tetragonální [90]	2,514 2,620	
CsHSO <sub>4</sub>	414 [92]	$B2_1/c \rightleftharpoons I4_1/amd$ [93]	2,57	[94]
RbHSeO <sub>4</sub>	470 [95]	$I2 \rightleftharpoons$ tetragonální [95]	2,53 2,55	[96]
NH <sub>4</sub> (HSeO <sub>4</sub> )	428 [95]	$I2 \rightleftharpoons$ tetragonální [95]	2,52 2,56	[96]
CsHSeO <sub>4</sub>	384 [92]	$P2_1/c \rightleftharpoons I4_1/amd$ [93]	2,57	[97, 98]
K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	463 [99]	$A2/a \rightleftharpoons ?$ [99]	2,49	
Rb <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	475 [100]	$C2/c \rightleftharpoons$ kubická [101]	2,486	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	413 [102]	$A2/a \rightleftharpoons R\bar{3}m$ [100]	2,540	
K <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	393 [103]	$A2/a \rightleftharpoons R\bar{3}m$ [103]	2,524	
Rb <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	455 [104]	$A2/a \rightleftharpoons R\bar{3}m$ [104]	2,541	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	305 [105]	$A2/a \rightleftharpoons R\bar{3}m$ [106]	2,486	[107]
Cs <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	451 [105]	$A2/a \rightleftharpoons R\bar{3}m$ [108]	2,71	[107]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	378 [105]	$A2/a \rightleftharpoons R\bar{3}m$ [16]		[107]
Cs <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	346 [109]	$Pb\bar{c}n \rightleftharpoons P6_3/mmc$ [110]		[111]
K <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O	393 [112]	$P2/c \rightleftharpoons ?$ [112]		
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	503 [113]	$P2_1/c \rightleftharpoons Pm\bar{3}m$ [114]	2,48	[115]
CsH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	435 [113]	$P4_1 \rightleftharpoons$ kubická [113]		

\* přechod za tlaku 0,6 GPa

\*\* přechod za tlaku 0,28 GPa

Protonová vodivost byla popsána i u neutrálních síranů či u obyčejných fosforečnanů neobsahujících konstituční protony čili ve strukturách prostých Brønstedových-Lowryho kyselin, avšak to pouze v atmosféře obohacené vodíkem či vodní parou. Příkladem mohou být studie zabývající se  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [116] a  $\text{LaPO}_4$  [117]. Další výsledky se týkají dokonce dusičnanů [81]. U fosforečnanů menších alkalických kovů, které jsou stále i při vyšších teplotách, byla komplexně studována vodivost kolem  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , přičemž se ukázalo, že pro  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  převažuje vodivost kationtové povahy a teprve u  $\text{K}_3\text{PO}_4$  dominuje vodivost protonová [118].

## 5. Teoretická část

### 5.1. Užití práškového difraktometru k určení orientace monokrystalu

Při studiu protonové vodivosti krystalických látek je nejdůležitějším úkolem zjistit vztah vodivosti a struktury. To znamená, že musíme zjistit, které strukturní motivy jsou schopny uskutečnit transport protonů na dlouhou vzdálenost a v jaké míře jsou tohoto transportu schopny. Takové informace jsou samy o sobě směrového charakteru, protonová vodivost je totiž vázána na určité motivy, jež mají v krystalu přesně definovaný směr svého opakování. Z tohoto obecného hlediska je samozřejmě studovaný problém anisotropní. Protonová vodivost je anisotropní vlastnost, pro jejíž detailní poznání bychom měli vycházet ze studia přesně směrově definovaných řezů monokrystalů. Základní úlohou je tedy určení orientace monokrystalu, kterou je možné provést několika způsoby. Zde bude představen poněkud netypický postup, který využívá difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním, který jsme vyvinuli na doporučení Prof. RNDr. Josefa Louba, CSc. V matematických detailech bude probrán obecný postup orientace monokrystalu na základě měření dvou přirozených ploch pomocí difraktometru užívaného na polykrystalické materiály. Podotkneme, že hlavní motivací pro dále pojednaný způsob představuje nezbytnost pracovat s velkými monokrystalu, přesto často zevně velmi nedokonalými a nepřirozenými či poškozenými, neboť v běžných laboratorních podmínkách se nejčastěji daří připravovat právě takové krystalu. Vyložený postup jsme také již publikovali [119].

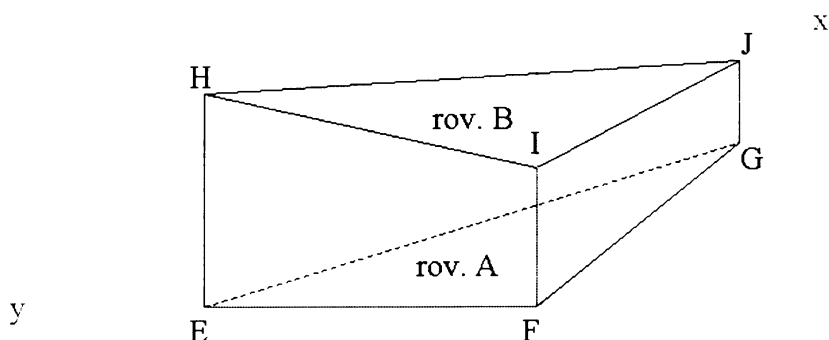
Nyní uvažme, že máme k dispozici monokrystal s alespoň dvěma přirozenými plochami, které si označíme A a B. Tento monokrystal umístíme do měřicího prostoru v Braggově-Brentanově uspořádání tak, aby byla jedna zvolená plocha rovnoběžná a zcela zarovnaná s okrajem měřicí mističky, do které se v obvyklém případě vkládá polykrystalický vzorek. Za rotace vzorkem provedeme měření difrakčního záznamu, a získáme tak difraktogram obsahující difrakce těch rovin, které jsou rovnoběžné s vybranou plochou (A či B), na níž jsme monokrystal zarovnali. Měření zopakujeme i s druhou plochou krystalu.

Poté je nezbytné naměřené difrakce indexovat, určit indexy difrakčujících rovin, které v jednotlivých případech splnily difrakční podmínku. Předpokládejme, že máme k dispozici rtg strukturu studované látky z monokrystalového difrakčního experimentu. Na jejím základě

samozřejmě můžeme vypočítat teoretický difraktogram polykrystalického materiálu a zjistit tedy, při kterých hodnotách difrakčního úhlu a jak intensivně prášek difraktuje. Tento úplný soubor všech difrakcí nám dovolí nalézt indexy těch pozorovaných, a tak určit jejich krystalografický původ. Zjistíme nakonec, které roviny jsou s oběma plochami studovaného monokrystalu rovnoběžné.

Pro vlastní naorientování monokrystalu na základě získaných dat lze použít (a v této práci byl použit) následující postup. Na krystalu, třeba i špatně vyvinutém a poškozeném, můžeme vždy definovat fixní kartézskou soustavu souřadnic  $x, y, z$  (obr. 9), kterou zde budeme nazývat makroskopickou soustavou souřadnic. Tu pevně spojíme s jednou plochou krystalu, řekněme s plochou  $\underline{A}$  – necht' je koincidentní s rovinou  $xy$ . Obě plochy popíšeme třemi body, přičemž v rámci plochy  $\underline{A}$  využijeme dvou jejích hran a vrcholu, kde se tyto hrany stýkají (viz obr. 9), abychom si nanejvýše zjednodušili měření krystalu. Na krystalu tedy po ukotvení makroskopické soustavy souřadnic do zmíněného vrcholu volíme jen dva body  $E$  a  $G$  na hranách plochy  $\underline{A}$  ( $F = [0,0,0]$ ;  $E \in y, G \in xy$ ), zatímco polohu bodů  $H, I, J$  definujících rovinu  $\underline{B}$  a nacházejících se kolmo nad body  $E, F, G$  vůči rovině  $xy$  proměříme.

z



Obr. 9. Makroskopická soustava souřadnic vyznačením dvou ploch  $\underline{A}$  (rov. A) a  $\underline{B}$  (rov. B) studovaného monokrystalu.

Z definice makroskopické soustavy souřadnic okamžitě plyne, že rovina  $\underline{A}$  je popsána normálovým vektorem  $\mathbf{A} = (0,0,1)$ , zatímco pro rovinu  $\underline{B}$  bude nutné nalézt normálový vektor  $\mathbf{B}$  např. jako vektorový součin:

$$\mathbf{B} = \mathbf{IJ} \times \mathbf{IH},$$

k jehož číselné hodnotě se dostaneme snadno přes výpočet souřadnic bodů  $I, J, H$  a příslušných vektorů.

Uvážíme-li, že jsme našli osy rovin, které jsou rovnoběžné se studovanými plochami  $\underline{A}$  a  $\underline{B}$ , je tak zřejmé, že vyšetření vztahu krystalografických os k těmto plochám, jež jsou nyní jednoznačně definované v makroskopické soustavě souřadnic, představuje ekvivalentní úlohu k vyšetření vztahu krystalografických os k rovinám příslušných osnov. Proto jsou odchylky krystalografických os od ploch  $\underline{A}$  a  $\underline{B}$  totožné s odchylkami těchto os od rovin nalezených osnov. Tyto odchylky nyní určíme, přičemž si za tímto účelem zavedeme novou kartézskou soustavu souřadnic  $x', y', z'$ , označovanou dále jako mikroskopická soustava souřadnic. Do této soustavy umístíme základní buňku, to znamená, že nadefinujeme translace buňku vymezující (krystalografické osy) pomocí vektorů  $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ , jejichž souřadnice spočteme z mřížkových parametrů pomocí klasické trigonometrie. Dále v této mikroskopické soustavě souřadnic zavedeme nějakou zcela konkrétní rovinu z nějaké osnovy rovin rovnoběžných s plochou  $\underline{A}$  a stejně tak rovinu z osnovy rovin rovnoběžných s  $\underline{B}$ . Pro tyto roviny určíme normálové vektory  $\mathbf{A}', \mathbf{B}'$ , třeba pomocí vektorových součinů vektorů tvořících průsečíky zvolených rovin s krystalografickými osami  $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ . A nyní již můžeme vypočítat potřebné odchylky  $\varphi_{ij}$  krystalografických os od právě zavedených rovin:

$$\sin \varphi_{i'j'} = \frac{|\mathbf{i}' \cdot \mathbf{j}'|}{|\mathbf{i}'| \cdot |\mathbf{j}'|} ,$$

kde  $\mathbf{i}' = \mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$  a  $\mathbf{j}' = \mathbf{A}', \mathbf{B}'$ . Tak jsme získali celkem šest hodnot  $\sin \varphi_{i'j'}$ .

Nyní se vrátíme zpátky do makroskopické soustavy souřadnic a v ní si označíme neznámé vektory vyjadřující směr krystalografických os jako  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  a  $\mathbf{c}$ . Dále uvažme již uvedený výrok o odchylkách  $\varphi_{ij}$  těchto vektorů od rovin  $\underline{A}$  a  $\underline{B}$ :

$$\varphi_{ij} = \varphi_{i'j'} ,$$

kde  $\mathbf{i} = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  a  $\mathbf{j} = \mathbf{A}, \mathbf{B}$ , který nám umožní formulovat soustavu šesti rovnic pro devět neznámých:

$$\sin \varphi_{i'j'} = \frac{|\mathbf{i} \cdot \mathbf{j}|}{|\mathbf{i}| \cdot |\mathbf{j}|} ,$$

Rozepíšeme-li např. rovnici pro odchylku  $\mathbf{a}$  a plochy  $\underline{A}$  popsané  $\mathbf{A}$  do složek, dostáváme:

$$\sin \varphi_{\mathbf{a}, \mathbf{A}} = \frac{|a_1 \cdot A_1 + a_2 \cdot A_2 + a_3 \cdot A_3|}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \cdot \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2}} .$$

Vzhledem k tomu, že je jistý směr (osa) popsán rovnocenně určitým vektorem a jeho libovolným kladným násobkem, musíme zvolit z každého vektoru  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  a  $\mathbf{c}$  jednu jeho složku, ovšem nenulovou, popřípadě dodefinovat tři lineárně nezávislé vztahy mezi složkami

hledaných vektorů, např. s výhodou lze požadovat, aby nalezené vektory byly jednotkové, tj. aby platilo:

$$\sqrt{i_1^2 + i_2^2 + i_3^2} = 1 .$$

V obou případech získáme další tři rovnice a řešíme již soustavu devíti rovnic pro devět neznámých.

Vzhledem k nelinearitě rovnic je nutné přistoupit k numerickému řešení soustavy. Z použitých algoritmů můžeme zkusit výsledky získat např. pomocí Newtonovy metody. Po naprogramování a provedení vlastního numerického výpočtu však s ohledem na tvary rovnic (absolutní hodnoty!) dostaneme více numerických řešení (dva vektory  $\mathbf{a}$ , ...), z nichž je třeba vybrat krystalograficky správné řešení.

Musíme sestavit všechny možné kombinace vektorů  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  a  $\mathbf{c}$  a z těchto trojic vybrat krystalograficky relevantní kombinaci, kterou stanovíme na základě geometrie základní buňky. Pro vzájemné odchylky krystalografických os totiž platí následující tři vztahy:

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{b}| |\mathbf{c}|}, \quad \cos \beta = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{c}|}, \quad \cos \gamma = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{b}|},$$

kde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  jsou úhly ze souboru mřížových parametrů.

## 5.2. Měření vodivosti

Vodivost homogenního vzorku se charakterizuje specifickou vodivostí  $\sigma$  nebo ekvivalentně její reciprokou hodnotou – specifickým odporem. Z hlediska experimentálního uspořádání (str. 34) je však měřenou veličinou stejnosměrný proud  $I$ , který měříme v závislosti na napětí  $U$ . Předpokládáme-li platnost Ohmova zákona, dostáváme lineární závislost  $I = I(U)$ , a tedy můžeme aplikovat lineární regresi s použitím metody nejmenších čtverců. Regresní model bude potom:

$$I = G \cdot U ,$$

kde  $G$  je vodivost, hledaný regresní parametr, pro nějž jsme schopni analyticky odvodit i odhad jeho standardní nejistoty  $u_G$  na základě lineární regrese [120]. Z vodivosti  $G$  posléze vyjádříme specifickou vodivost na základě geometrie měřeného vzorku

$$\sigma = G \cdot l / S_k ,$$

kde  $t$  je tloušťka vzorku,  $U$  je vložené napětí a  $S_k$  je plocha kontaktů zapojujících vzorek do měřicího obvodu. Tyto kontakty jsou obdélníkového, respektive kruhového tvaru a  $S_k$  můžeme tedy vyjádřit jako  $S_k = \pi \cdot r^2$ , respektive  $S_k = a_k \cdot b_k$ . Standardní nejistotu specifické vodivosti  $u_\sigma$  vyjádříme pro obdélníkový kontakt, respektive kruhový kontakt jako kombinovanou nejistotu na základě triviálního předpokladu o nezávislosti metrických veličin  $t$ ,  $a_k$  a  $b_k$ , respektive  $t$  a  $r$  s použitím zákona o propagaci nejistot, a dostaneme tak vztah, v němž lze koeficienty citlivosti jednoduše analyticky vyjádřit pomocí parciálních derivací  $\sigma$ :

$$u_\sigma = \sqrt{\left(\frac{t}{\pi \cdot r^2} u_{t_i}\right)^2 + \left(\frac{G}{\pi \cdot r^2} u_t\right)^2 + \left(2 \frac{G \cdot t}{\pi \cdot r^3} u_r\right)^2},$$

respektive:

$$u_\sigma = \sqrt{\left(\frac{t}{a_k \cdot b_k} u_{t_i}\right)^2 + \left(\frac{G}{a_k \cdot b_k} u_t\right)^2 + \left(\frac{G \cdot t}{a_k^2 \cdot b_k} u_{a_k}\right)^2 + \left(\frac{G \cdot t}{a_k \cdot b_k^2} u_{b_k}\right)^2},$$

kde  $u_\xi$  je standardní nejistota metrické veličiny  $\xi \in \{t, r, a_k, b_k\}$ . Nejistoty těchto veličin však mají zřejmě zanedbatelné ty složky, které jsou způsobeny statistickým rozdělením naměřených hodnot těchto veličin. Ale musíme uvážit příspěvky jiného typu, které se shrnují do tzv. vyhodnocení typu B. V rámci diskuse vyhodnocení typu B podotkneme, že interval, v němž se pravděpodobně nalézá skutečná hodnota metrické veličiny (určované posuvným měřítkem), charakterizujeme nejlépe rovnoměrným rozdělením, a tedy pro nejistoty  $u_\xi$  omezující se právě na vyhodnocení typu B můžeme obecně psát:

$$u_\xi = \frac{\Delta \xi_{\max}}{\sqrt{3}},$$

kde  $\Delta \xi_{\max}$  je maximální odchylka při měření metrické veličiny  $\xi$ , kterou pochopitelně většinou ztotožňujeme s nejmenším dílkem na stupnici při odečítání rozměrů. Zdůrazněme ještě, že vypočítané hodnoty specifické vodivosti  $\sigma$  uvádíme s rozšířenými nejistotami  $U_\sigma$  vypočítanými dle vztahu:  $U_\sigma = k \cdot u_\sigma$  s použitím koeficientu  $k = 2$ , což odpovídá hladině významnosti přibližně 95 %.



## 6. Experimentální část

### 6.1. Použité látky

anilin 99,8 %, Acros

diazabicyklo[2.2.2]oktan 98%, Aldrich

dicyklohexylamin > 98,0% (GC), Fluka

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

dusičnan stříbrný čistý, ČSN 684421, Lachema

hydrát chloridu tetrafenylarsonia (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>AsCl · x H<sub>2</sub>O 97%, Aldrich

hydroxid draselný p. a., Lachema

kyselina fosforečná čistá (min. 85%), Lachema

kyselina sírová 96% p. a., Lach-Ner

kyselina L-vinná p. a., Lachema

methyljodid > 99,0% (GC), Fluka

1-(1-naftyl)ethylamin 98%, Aldrich

tribenzylamin > 99% (NT), Fluka

bromid draselný for spectroscopy, Merck

### 6.2. Použité metody a přístroje

#### *Neutronová difrakce na monokrystalu*

Neutronová difrakce na monokrystalu byla měřena ve Studsvick Neutron Research Laboratory (NFL) na monokrystalovém difraktometru s neutronovým reaktorem jako zdrojem. V této práci je prezentován jediný monokrystalový experiment, jehož přesné detaily jsou uvedeny v příslušné stati (str. 37).

#### *Rentgenová difrakce na monokrystalu*

Monokrystalové difrakční experimenty probíhaly na čtyřkruhovém difraktometru Nonius Kappa CCD (Enraf-Nonius, dnes součástí Bruker AXS, USA) s plošným detektorem

1000 × 1000 pixelů, jemuž jako zdroj záření sloužila rentgenová lampa s molybdenovou anodou. Difraktometr byl vybaven grafitovým monochromátorem vybírajícím vlnovou délku 0,71073 Å. Napájení obstarával generátor vysokého napětí o výkonu 3 kW a obvyklé nastavení napětí a proudu činilo 50 kV a 20 mA. Vlastní experimentální detaily se liší u jednotlivých látek a jsou přehledně shrnuty pro každý měřený monokrystal na příslušném místě experimentální části. Pro sběr dat a jejich základní zpracování se využily programy COLLECT [121] a DENZO [122], k řešení struktur byl využit program SIR 92 [123] a k jejich upřesňování Shelxl-97 G.M. [124].

### *Prášková rentgenová difrakce*

Polykrystalické difraktogramy se měřily za laboratorní teploty na difraktometru URD-6 (Seifert-FPM, Německo) s klasickým Braggovým-Brentanovým uspořádáním. Běžně byly vzorky měřeny v rozsahu 5 – 60° ve škále  $2\theta$ , přičemž měření probíhalo kontinuálně a difraktogram byl zaznamenán pomocí liniového zapisovače. Zdrojem rtg záření byla Cu rentgenka (vlnová délka dubletu  $K\alpha_{1,2}$  je 1,54178 Å), nastavené napětí bylo 45 nebo 50 kV a procházející proud 20 mA. Používal se niklový filtr a byl instalován křemenný krystalový monochromátor, kterým se záření monochromatizovalo na  $Cu K\alpha_1$  (1,54051 Å).

### *Orientace monokrystalu*

K orientaci velkých monokrystalů byl využit tentýž difraktometr URD-6 s Braggovým-Brentanovým uspořádáním běžně používaným k měření polykrystalických záznamů. Pro orientaci monokrystalů byla konfigurace přístroje analogická. Samotný krystal byl vždy uchycen do velké mističky (pro práškové vzorky) a v ní fixován inertní plastickou hmotnou tak, aby měřená plocha byla rovnoběžná a zcela zarovnaná s horním okrajem mističky. Měřilo se za rotace vzorku a to kontinuálním způsobem. Vlastní postup orientace monokrystalů na základě získaných dat je detailně rozveden v teoretické části (str. 28).

### *IR spektroskopie*

Měření IR spekter probíhalo na jednopaprskovém spektrometru Magna 760 (Nicolet, USA), přičemž spektrometr byl obsazen KBr děličem paprsku a vybaven DTGS detektorem. Standardně byla využívána technika DRIFTS s KBr jako matricí, jehož čistý vzorek sloužil

také k naměření pozadí. Interferogramy byly akumulovány ze 128 scanů v rozsahu 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , proveden dvouúrovňový zero-filling a podrobeny Happově-Genzelově apodizaci. Byla aplikována Mertzova fázová korekce. Spektra se měřila s krokem 2  $\text{cm}^{-1}$ , a tedy s rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Vibrace jsou popsány pomocí vlnočtů udaných v jednotkách 1  $\text{cm}^{-1}$ , intenzita v těchto reflexních spektrech je vyjádřena v Kubelkově-Munkově škále. Interpretované vibrace jsou označeny konvenční notací (viz. seznam zkratk) a jejich intenzita je vyjádřena čtyřstupňovou klasifikací: vw – velmi slabá (intenzita do 10 % intenzity nejintenzivnějšího pásu), w – slabá (10 - 33 %), m – střední (33 – 66 %), s – silná (66 – 100 %). Ve spektrech nebyla při jejich interpretaci uvažována oblast silné absorpce  $\text{CO}_2$  (2390 – 2300  $\text{cm}^{-1}$ ), jehož nedokonalá kompenzace zaviněná proměnnou koncentrací na pozadí mohla způsobit artefakty.

### *Ramanova spektroskopie*

Ramanova spektra se měřila na výše uvedeném IR spektrometru v kombinaci s modulem **Nexus FT Raman Module** (Nicolet, USA). K excitaci Ramanova přechodu sloužil laser na basi  $\text{YVO}_4$  s excitační vlnovou délkou 1064 nm. Záření bylo registrováno Ge detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Dělič paprsků byl na basi  $\text{CaF}_2$ . Vzorky byly standardně měřeny v pevném homogenizovaném stavu ve speciální mističce, ve které byla látka upěchována a paprsek na ni dopadal přímo. Spektra byla měřena v rozsahu 100 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , oblast 2500 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  se ze spekter odstraňovala kvůli výskytu určitých interferencí pocházejících z měřicí mističky.

### *NMR spektroskopie*

Spektra nukleární magnetické resonance byla měřena na přístroji **Mercury Plus 300** (Varian, USA), jehož pracovní frekvencí pro  $^1\text{H}$  je 300,077 MHz a pro  $^{13}\text{C}$  75,462 MHz. Jednorozměrná spektra  $^1\text{H}$  NMR spektra po Fourierově transformaci byla zfázována a posléze se provedla korekce nulové linie s využitím polynomu prvního nebo druhého stupně. Referencování  $^1\text{H}$  NMR spekter vychází ze zbytkového signálu rozpouštědla, z nichž bylo používáno jen DMSO - 2,50 ppm.

## *Elementární analýsa*

Elementární analýsa byla provedena na automatickém analyzátoru Perkin Elmer 2400 (Perkin Elmer, USA) na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Složení každé látky se stanovovalo dvakrát nezávisle na sobě, jako výsledek je pak uváděn aritmetický průměr obou hodnot.

## *Měření vodivosti v DC uspořádání*

Měření stejnosměrné vodivosti probíhalo na Ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR s využitím přístroje Keithley 236 Source-Measure Unit (jednotka obsahující zdroj a měřič). Kontakty byly vytvořeny v podobě kruhových nebo obdélníkových povlaků zhotovených z vodivého pigmentu obsahujícího koloidní stříbro. Měřily se dva typy vzorků, jednak řezy monokrystalů získané na speciální rezačce s kovovým vláknem a jednak na tabletách polykrystalického materiálu. Tyto tablety se připravovaly přesně definovaným způsobem. Nejdříve v achátové misličce jemně rozetřený vzorek se sušil v exsikátoru nad KOH přes noc, poté byla látka po dobu 3 min mleta v kulovém mlýnku Vibrator DDR-GM9458 (Narva, Německo) s výkonem 30 W a frekvencí 50 Hz, používaném pro přípravu KBr matrice při transmisním měření IR v tabletách. Poté se opět vzorek umístil do exsikátoru nad KOH a druhý den se slisoval do tablety o průměru 1 cm a tloušťce do 3 mm pomocí hydraulického lisu H-62 (Trystom, Česká republika) silou 40 kN. Tloušťky řezů a tablet byly stanoveny posuvným měřítkem s maximální odchylkou 0,01 mm při měření, odchylka určení rozměrů kontaktů byla 0,05 mm.

## *Stanovení koncentrace používaných roztoků kyselin a basí*

Pro preparativní účely se používaly standardizované roztoky kyseliny sírové a trihydrogenfosforečné získané naředěním komerčně dodávaných produktů na přibližnou koncentraci 0,3 mol/l a jejich faktorizací, popřípadě se z těchto standardizovaných roztoků připravily další přesným ředěním. Stanovení přesné koncentrace výchozích roztoků probíhalo titrací odměrným roztokem NaOH na methylořanž v případě  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a na fenolftalein v případě  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (do druhého stupně). Odměrný roztok NaOH o koncentraci 0,3 mol/l prostý uhličitany byl připraven ředěním nasyceného roztoku NaOH po jeho filtraci přes žlutý filtr a standardizován titrací šťavelové kyseliny do druhého stupně na fenolftalein. Připravené

roztoky kvartérních basí byly standardizovány odměrnými roztoky H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> získanými vhodným zředěním zásobního standardizovaného roztoku o koncentraci 0,3 mol/l .

### 6.3. Použitý software

COLLECT [121] – sběr a základní zpracování dat při rtg difrakci na monokrystalu

DENZO [122] – sběr a základní zpracování dat při rtg difrakci na monokrystalu

Maple 8.00 – statistické zpracování dat

Matlab 6.0.0.88 Release 12 – numerické řešení výpočetních problémů

MestReC 4.6.1.0 – zpracování NMR spekter

Omnic 6.2 – měření IR a Ramanových spekter

Omnic 7.1 – zpracování IR a Ramanových spekter

SIR 92 [123] – řešení rtg struktur

Shelxl-97 G.M. [124] – upřesňování rtg struktur

### 6.4. Synthesa a charakterizace látek

#### **Dihydrogenfosforečnan 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DabP2)**

Sloučenina byla připravena podle původní práce [125], ale krystalický produkt získaný z výchozího roztoku se ještě dvakrát rekrystaloval z vody pro vyšší čistotu. Velké monokrystalu se podařilo získat pomalou krystalizací v kádince v lednici.

#### **Neutronová difrakce DabP2**

##### *Krystalografická data*

C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>

$M_r = 326,18$

Jednoklonná, C2/c (No. 15)

Hallův symbol: -C 2yc

$a = 14,334 (19) \text{ \AA}$

$b = 12,596 (15) \text{ \AA}$

$c = 15,509 (19) \text{ \AA}$

$\beta = 112,19 (7)^\circ$

$V = 2593 (6) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

$F_{000} = 2032$

$D_x = 1,671 \text{ gcm}^{-3}$

neutrony

$\lambda = 1,20550 \text{ \AA}$

$\mu = 0,000 \text{ mm}^{-1}$

$T = 30 \text{ K}$

bezbarvý hranol

### Difrakční experiment

Zdroj záření: reaktor	$R_{int} = 0,0450$
$T = 30$ K	$\theta_{min} = 3,78^\circ$
Korekce na absorpci: nebyla provedena	$\theta_{max} = 51,99^\circ$
2807 naměřených reflexí	$h = -18 \rightarrow 0$
2712 nezávislých reflexí	$k = -15 \rightarrow 0$
2095 reflexí s $I > 2\sigma(I)$	$l = -16 \rightarrow 20$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na $F^2$	H atomy upřesněny anisotropně
Metoda nejmenších čtverců	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0539P)^2 + 0,0000P]^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0464$	kde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,0928$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,000$
$S = 1,162$	$\Delta\rho_{max} = 0,068 \text{ eA}^{-3}$
2712 reflexí	$\Delta\rho_{min} = -0,096 \text{ eA}^{-3}$
353 parametrů	Extinkční korekce: nebyla provedena
Primární určení posic atomů: rtg difrakční struktura	
Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa	

Tab. 3. Frakční souřadnice atomů a ekvivalentní isotropaní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **DabP2**:

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
P1	0,10968 (14)	0,47301 (16)	0,39738 (13)	0,0044 (4)
O3	0,01413 (13)	0,52915 (16)	0,33215 (12)	0,0094 (4)
O9	0,95101 (14)	0,30692 (17)	0,47782 (14)	0,0088 (4)
O2	0,18630 (13)	0,46125 (14)	0,35123 (12)	0,0056 (3)
O1	0,08510 (14)	0,35443 (15)	0,41265 (13)	0,0093 (4)
O4	0,15233 (12)	0,53132 (15)	0,48904 (12)	0,0064 (4)
P2	0,07793 (14)	0,94569 (16)	0,41518 (14)	0,0053 (4)
O5	0,17580 (13)	0,88819 (15)	0,47850 (12)	0,0080 (4)
O7	0,08291 (13)	1,06442 (15)	0,44755 (13)	0,0081 (4)
O8	-0,01035 (12)	0,88897 (15)	0,42411 (12)	0,0069 (4)
O6	0,07852 (13)	0,95088 (16)	0,31738 (12)	0,0092 (4)
N2	0,23144 (8)	0,61739 (9)	0,26754 (8)	0,0064 (2)
C5	0,21401 (11)	0,70841 (13)	0,12308 (11)	0,0080 (3)
H5D	0,2487 (3)	0,6973 (3)	0,0721 (2)	0,0220 (7)
H5E	0,1437 (3)	0,7529 (3)	0,0910 (3)	0,0253 (8)
N1	0,28297 (8)	0,77489 (9)	0,20031 (8)	0,0058 (2)
C1	0,37434 (11)	0,71225 (13)	0,25429 (11)	0,0070 (3)
H1D	0,4308 (3)	0,7665 (3)	0,3001 (3)	0,0226 (7)
H1E	0,4017 (3)	0,6759 (3)	0,2041 (2)	0,0205 (7)
C6	0,19907 (11)	0,60263 (13)	0,16501 (11)	0,0069 (3)
H6D	0,1198 (3)	0,5775 (3)	0,1376 (3)	0,0234 (8)

H6E	0,2466 (3)	0,5398 (3)	0,1541 (3)	0,0224 (7)
C4	0,18239 (12)	0,71378 (13)	0,28772 (11)	0,0085 (3)
H4D	0,1953 (3)	0,7134 (3)	0,3619 (3)	0,0266 (8)
H4E	0,1022 (3)	0,7079 (3)	0,2470 (3)	0,0256 (8)
C2	0,34332 (11)	0,62866 (13)	0,31045 (11)	0,0072 (3)
H2E	0,3768 (3)	0,5517 (3)	0,3076 (3)	0,0249 (8)
H2D	0,3628 (3)	0,6529 (3)	0,3823 (2)	0,0231 (8)
C3	0,23002 (12)	0,81081 (13)	0,26152 (11)	0,0073 (3)
H3D	0,1721 (3)	0,8686 (3)	0,2234 (3)	0,0232 (8)
H3E	0,2861 (3)	0,8488 (3)	0,3228 (2)	0,0222 (8)
H91	0,9634 (3)	0,2466 (3)	0,5196 (3)	0,0231 (8)
H1A	0,3020 (2)	0,8481 (3)	0,1730 (2)	0,0172 (7)
H2A	0,2098 (2)	0,5489 (3)	0,3000 (2)	0,0170 (7)
H3C	0,0000	0,5256 (4)	0,2500	0,0211 (10)
H7C	0,0586 (3)	1,0785 (3)	0,4991 (2)	0,0201 (7)
H92	0,9157 (3)	0,3631 (3)	0,4979 (2)	0,0211 (7)
H5C	0,2438 (3)	0,9242 (3)	0,4896 (2)	0,0179 (7)
H1C	0,0339 (2)	0,3410 (3)	0,4413 (2)	0,0182 (7)
H6C	0,0000	0,9502 (4)	0,2500	0,0225 (10)

Tab. 4. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **DabP2**:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P1	0,0051 (8)	0,0045 (10)	0,0046 (10)	-0,0001 (8)	0,0031 (7)	0,0006 (7)
O3	0,0071 (8)	0,0136 (10)	0,0058 (10)	0,0010 (7)	0,0004 (7)	0,0058 (7)
O9	0,0102 (8)	0,0070 (10)	0,0114 (10)	0,0000 (9)	0,0066 (7)	-0,0003 (7)
O2	0,0055 (7)	0,0056 (9)	0,0072 (9)	0,0002 (7)	0,0041 (6)	-0,0003 (6)
O1	0,0102 (8)	0,0082 (9)	0,0127 (9)	-0,0016 (7)	0,0081 (7)	-0,0025 (7)
O4	0,0056 (7)	0,0095 (9)	0,0036 (8)	-0,0018 (7)	0,0011 (6)	0,0004 (7)
P2	0,0042 (8)	0,0077 (10)	0,0045 (9)	0,0000 (8)	0,0021 (7)	0,0007 (7)
O5	0,0051 (8)	0,0091 (9)	0,0081 (9)	0,0012 (7)	0,0007 (7)	0,0007 (7)
O7	0,0094 (8)	0,0074 (9)	0,0093 (9)	-0,0001 (7)	0,0058 (7)	-0,0003 (7)
O8	0,0058 (8)	0,0083 (9)	0,0070 (9)	-0,0016 (7)	0,0031 (6)	-0,0018 (7)
O6	0,0057 (8)	0,0178 (10)	0,0039 (8)	-0,0008 (7)	0,0016 (6)	-0,0014 (7)
N2	0,0074 (5)	0,0052 (5)	0,0076 (5)	0,0007 (4)	0,0042 (4)	0,0000 (4)
C5	0,0070 (7)	0,0103 (8)	0,0055 (8)	0,0007 (6)	0,0010 (6)	-0,0014 (6)
H5D	0,0301 (18)	0,0251 (19)	0,0161 (17)	-0,0017 (14)	0,0149 (14)	-0,0042 (15)
H5E	0,0146 (16)	0,025 (2)	0,029 (2)	0,0043 (16)	-0,0004 (14)	0,0031 (14)
N1	0,0062 (5)	0,0053 (6)	0,0068 (5)	0,0012 (4)	0,0034 (4)	-0,0002 (4)
C1	0,0043 (7)	0,0075 (8)	0,0090 (8)	-0,0010 (6)	0,0024 (6)	-0,0016 (6)
H1D	0,0157 (16)	0,0236 (19)	0,0228 (18)	-0,0024 (15)	0,0007 (14)	-0,0072 (14)
H1E	0,0211 (15)	0,0229 (18)	0,0224 (17)	0,0001 (15)	0,0139 (13)	0,0039 (14)
C6	0,0063 (7)	0,0067 (8)	0,0072 (8)	-0,0013 (6)	0,0021 (6)	-0,0018 (6)
H6D	0,0171 (16)	0,028 (2)	0,0225 (18)	-0,0004 (15)	0,0045 (13)	-0,0103 (14)
H6E	0,0276 (18)	0,0183 (13)	0,0249 (19)	-0,0034 (15)	0,0141 (15)	0,0042 (15)
C4	0,0097 (8)	0,0070 (8)	0,0117 (9)	0,0001 (6)	0,0073 (6)	-0,0002 (6)
H4D	0,040 (2)	0,023 (2)	0,025 (2)	-0,0001 (16)	0,0221 (17)	0,0002 (16)
H4E	0,0130 (16)	0,0231 (19)	0,041 (2)	-0,0010 (17)	0,0110 (15)	0,0012 (14)
C2	0,0068 (7)	0,0074 (8)	0,0060 (9)	0,0009 (6)	0,0006 (6)	0,0005 (6)
H2E	0,0249 (18)	0,0169 (19)	0,033 (2)	0,0024 (15)	0,0106 (16)	0,0078 (15)
H2D	0,0271 (18)	0,030 (2)	0,0098 (19)	-0,0006 (15)	0,0041 (13)	-0,0028 (15)

C3	0,0090 (7)	0,0047 (8)	0,0105 (8)	-0,0007 (7)	0,0060 (6)	-0,0001 (6)
H3D	0,0264 (17)	0,0162 (18)	0,031 (2)	0,0065 (16)	0,0160 (15)	0,0064 (15)
H3E	0,0257 (18)	0,0221 (19)	0,0198 (18)	-0,0082 (15)	0,0096 (15)	-0,0085 (15)
H91	0,0295 (19)	0,021 (2)	0,0190 (19)	0,0099 (18)	0,0094 (15)	0,0023 (15)
H1A	0,0170 (15)	0,0173 (18)	0,0179 (16)	0,0036 (13)	0,0075 (12)	-0,0008 (12)
H2A	0,0209 (16)	0,0158 (17)	0,0174 (17)	0,0005 (14)	0,0108 (13)	-0,0040 (13)
H3C	0,012 (2)	0,023 (3)	0,025 (3)	0,000	0,0038 (18)	0,000
H7C	0,0242 (17)	0,0231 (18)	0,0157 (17)	-0,0052 (14)	0,0106 (14)	-0,0024 (14)
H92	0,0216 (16)	0,0231 (19)	0,0220 (17)	-0,0039 (15)	0,0119 (14)	0,0022 (15)
H5C	0,0142 (15)	0,0204 (17)	0,0185 (17)	0,0026 (14)	0,0055 (13)	0,0004 (13)
H1C	0,0152 (14)	0,0209 (18)	0,0222 (17)	0,0014 (14)	0,0112 (13)	-0,0025 (13)
H6C	0,022 (2)	0,025 (3)	0,024 (3)	0,000	0,013 (2)	0,000

### Geometrické parametry **DabP2**

Tab. 5. Meziatomové vzdálenosti [Å]:

P1	-	O4	1,509 (3)
P1	-	O2	1,528 (3)
P1	-	O3	1,534 (3)
P1	-	O1	1,573 (3)
O3	-	H3C	1,213 (2)
O9	-	H91	0,970 (5)
O9	-	H92	0,986 (4)
O2	-	H2A	1,472 (4)
O1	-	H1C	1,006 (4)
P2	-	O8	1,504 (3)
P2	-	O6	1,522 (3)
P2	-	O5	1,555 (3)
P2	-	O7	1,571 (3)
O5	-	H5C	1,028 (4)
O7	-	H7C	1,002 (4)
O6	-	H6C	1,213 (2)
N2	-	C6	1,490 (3)
N2	-	C2	1,493 (3)
N2	-	C4	1,494 (2)
N2	-	H2A	1,101 (3)
C5	-	N1	1,490 (2)
C5	-	C6	1,533 (3)
C5	-	H5D	1,090 (4)
C5	-	H5E	1,095 (4)
N1	-	C1	1,487 (2)
N1	-	C3	1,492 (2)
N1	-	H1A	1,092 (4)
C1	-	C2	1,535 (2)
C1	-	H1D	1,092 (4)
C1	-	H1E	1,095 (4)
C6	-	H6D	1,098 (4)
C6	-	H6E	1,099 (4)
C4	-	C3	1,528 (3)

C4	-	H4D	1,094 (4)
C4	-	H4E	1,085 (4)
C2	-	H2E	1,091 (4)
C2	-	H2D	1,085 (4)
C3	-	H3D	1,094 (4)
C3	-	H3E	1,095 (4)

Tab. 6: Valenční úhly [°]:

O4	-	P1	-	O2	112,42 (17)
O4	-	P1	-	O3	109,88 (17)
O2	-	P1	-	O3	110,89 (18)
O4	-	P1	-	O1	110,75 (16)
O2	-	P1	-	O1	102,71 (15)
O3	-	P1	-	O1	110,01 (16)
P1	-	O3	-	H3C	115,4 (2)
H91	-	O9	-	H92	109,7 (4)
P1	-	O2	-	H2A	122,1 (2)
P1	-	O1	-	H1C	118,0 (3)
O8	-	P2	-	O6	115,70 (17)
O8	-	P2	-	O5	108,09 (18)
O6	-	P2	-	O5	107,83 (17)
O8	-	P2	-	O7	111,17 (16)
O6	-	P2	-	O7	105,13 (16)
O5	-	P2	-	O7	108,70 (16)
P2	-	O5	-	H5C	118,2 (3)
P2	-	O7	-	H7C	115,9 (3)
P2	-	O6	-	H6C	120,40 (17)
C6	-	N2	-	C2	109,67 (13)
C6	-	N2	-	C4	110,08 (12)
C2	-	N2	-	C4	109,91 (13)
C6	-	N2	-	H2A	111,2 (2)
C2	-	N2	-	H2A	108,2 (2)
C4	-	N2	-	H2A	107,8 (2)
N1	-	C5	-	C6	107,70 (14)
N1	-	C5	-	H5D	108,0 (2)
C6	-	C5	-	H5D	111,8 (3)



N1 - C5 - H5E	107,1 (3)	C1 - C2 - H2E	111,1 (3)
C6 - C5 - H5E	112,7 (2)	N2 - C2 - H2D	107,5 (2)
H5D - C5 - H5E	109,2 (3)	C1 - C2 - H2D	111,8 (3)
C1 - N1 - C5	109,29 (14)	H2E - C2 - H2D	110,2 (3)
C1 - N1 - C3	110,75 (14)	N1 - C3 - C4	108,20 (14)
C5 - N1 - C3	109,85 (14)	N1 - C3 - H3D	108,8 (2)
C1 - N1 - H1A	111,8 (2)	C4 - C3 - H3D	110,6 (2)
C5 - N1 - H1A	110,5 (2)	N1 - C3 - H3E	107,5 (2)
C3 - N1 - H1A	104,6 (2)	C4 - C3 - H3E	111,9 (2)
N1 - C1 - C2	107,52 (14)	H3D - C3 - H3E	109,7 (3)
N1 - C1 - H1D	108,3 (3)		
C2 - C1 - H1D	111,2 (3)		
N1 - C1 - H1E	107,3 (2)		
C2 - C1 - H1E	112,0 (2)		
H1D - C1 - H1E	110,3 (3)		
N2 - C6 - C5	107,89 (13)		
N2 - C6 - H6D	108,0 (2)		
C5 - C6 - H6D	112,1 (2)		
N2 - C6 - H6E	107,0 (2)		
C5 - C6 - H6E	111,5 (2)		
H6D - C6 - H6E	110,1 (3)		
N2 - C4 - C3	107,55 (14)		
N2 - C4 - H4D	108,1 (2)		
C3 - C4 - H4D	111,6 (3)		
N2 - C4 - H4E	107,6 (2)		
C3 - C4 - H4E	112,4 (2)		
H4D - C4 - H4E	109,4 (3)		
N2 - C2 - C1	107,75 (14)		
N2 - C2 - H2E	108,2 (2)		

Tab. 7. Torsní úhly [°]:

C6 - C5 - N1 - C1	50,97 (15)
C6 - C5 - N1 - C3	-70,73 (15)
C5 - N1 - C1 - C2	-72,20 (16)
C3 - N1 - C1 - C2	48,96 (16)
C2 - N2 - C6 - C5	-70,74 (15)
C4 - N2 - C6 - C5	50,31 (16)
N1 - C5 - C6 - N2	17,17 (15)
C6 - N2 - C4 - C3	-70,62 (16)
C2 - N2 - C4 - C3	50,28 (17)
C6 - N2 - C2 - C1	49,52 (17)
C4 - N2 - C2 - C1	-71,63 (17)
N1 - C1 - C2 - N2	18,39 (16)
C1 - N1 - C3 - C4	-70,41 (16)
C5 - N1 - C3 - C4	50,41 (15)
N2 - C4 - C3 - N1	16,93 (16)

Tab. 8. Vodíkové vazby [Å, °] **DabP2**:

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H..A)	<i>d</i> (D..A)	<DHA
N1-H1A...O2 <sup>i</sup>	1,092 (4)	1,499 (5)	2,571 (4)	165,5 (3)
O1-H1C...O9 <sup>ii</sup>	1,006 (4)	1,557 (4)	2,558 (5)	172,6 (4)
N2-H2A...O2	1,101 (4)	1,472 (4)	2,570 (4)	175,1 (3)
O5-H5C...O4 <sup>iii</sup>	1,029 (5)	1,506 (5)	2,533 (4)	175,0 (4)
O7-H7C...O8 <sup>iv</sup>	1,001 (4)	1,639 (5)	2,637 (4)	173,7 (4)
O9-H91...O8 <sup>v</sup>	0,970 (5)	1,920 (5)	2,854 (5)	160,8 (4)
O9-H92...O4 <sup>v</sup>	0,986 (5)	1,706 (5)	2,681 (5)	168,9 (3)
O3-H3C...O3 <sup>vi</sup>	1,213 (2)	1,213 (2)	2,424 (4)	176,0 (3)
O6-H6C...O6 <sup>vii</sup>	1,213 (2)	1,213 (2)	2,425 (4)	179,0 (3)

Ekvivalentní posice

(i)	[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z ],	(v)	[ 1-x, 1-y, 1-z ]
(ii)	[ -1+x, y, z ]	(vi)	[ -x, y, 1/2-z ]
(iii)	[ 1/2-x, 3/2-y, 1-z ]	(vii)	[ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z ]
(iv)	[ -x, 2-y, 1-z ]		

## Oxid stříbrný

Dusičnan stříbrný byl rozpuštěn ve vodě ( $c_M \approx 0,3 \text{ mol/l}$ ) a přefiltrován přes žlutý filtr. Do roztoku byl za intensivního magnetického míchání prikápan roztok hydroxidu draselného ( $c_M \approx 1 \text{ mol/l}$ ) v čtyřnásobném molárním přebytku. Vylučovala se hnědá sraženina. Suspense se dále míchala ještě 10 min a pevná fáze byla zachycena na fritě S4. Filtrační koláč byl promyt velkým množstvím vody do neutrální reakce. Ke konversím halogenidů na kvartérní base se používal mokřý, nevysušený produkt, připravený z definované navážky dusičnanu stříbrného podle množství převáděného halogenidu.

### Jodid 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia

Látka byla připravena podle již postupu publikovaného [126] s obdobným výtěžkem (80 %). Identifikace sloučeniny vycházela z měření  $^1\text{H NMR}$ , které odpovídalo publikovaným údajům [126].

### Hydroxid 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia

K jodidu 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (13,1 g, 33,1 mmol) rozpuštěnému ve vodě (150 ml) byl přidán čerstvě vysrážený  $\text{Ag}_2\text{O}$  připravený z  $\text{AgNO}_3$  (13,0 g, 76,5 mmol). Směs byla intensivně magneticky míchána po dobu 30 min ve tmě a posléze ještě 30 min ponechána v ultrazvukové lázni. Poté byla suspence zfiltrována přes žlutý filtrační papír a filtrát znovu filtrován přes aktivní uhlí. Roztok byl převeden do 250 ml odměrné baňky a doplněn vodou po rysku. Koncentrace base se stanovila acidimetricky odměrným roztokem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c_M = 21,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  na methylovanž. Koncentrace připraveného hydroxidu činila  $57,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

### Dihydrogenfosforečnan 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DMDabP2)

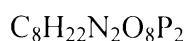
K vodnému roztoku připraveného hydroxidu 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (25,0 ml o  $c_M = 57,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) byla pomalu přilita zředěná  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (10,1 ml o  $c_M = 0,283 \text{ mol/l}$ ) ve stechiometrickém poměru 1 : 2. Roztok byl umístěn do exsikátoru nad KOH. Teprve z velmi koncentrovaného roztoku pomalu krystaloval produkt. Vznikaly krystalky vhodné pro difrakční experiment (odseparovány), ale

krystalizace byla dokončena v lednici. Pevný produkt byl zachycen na fritě S3, promyt malým množstvím ledové vody a sušen ve vakuovaném exsikátoru nad KOH.

**Elementární analysa.**  $C_{12}H_{25}NO_4S$  (336,22) spočteno: 28,58 % C, 6,60 % H, 8,33 % N; nalezeno 29,07 % C, 6,56 % H, 8,20 % N.

## Rentgenová difrakce DMDabP2

### Krystalografická data



$$M_r = 336,22$$

Jednoklonná,  $P2_1$  (No. 4)

Hallův symbol: P 2yb

$$a = 6,4090 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 13,6930 (5) \text{ \AA}$$

$$c = 7,6140 (3) \text{ \AA}$$

$$\beta = 94,620 (2)^\circ$$

$$V = 666,02 (4) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$F_{000} = 356$$

$$D_x = 1,677 \text{ gcm}^{-3}$$

Mo  $K\alpha$

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

Mřížkové parametry z 1590 reflexí

$$\theta = 1,00^\circ - 27,48^\circ$$

$$\mu = 0,368 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 150 \text{ K}$$

bezbarvé prisma

$$0,42 \times 0,38 \times 0,28 \text{ mm}$$

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$$T = 150 \text{ K}$$

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

3052 naměřených reflexí

3052 nezávislých reflexí

3025 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$$R_{int} = 0,0000$$

$$\theta_{min} = 2,68^\circ$$

$$\theta_{max} = 27,49^\circ$$

$$h = -8 \rightarrow 18$$

$$k = -17 \rightarrow 17$$

$$l = -9 \rightarrow 9$$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0207$$

$$wR(F^2) = 0,0550$$

$$S = 1,068$$

3052 reflexí

216 parametrů

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0269P)^2 + 0,21841P]^{-1}$$

$$\text{kde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,000$$

$$\Delta\rho_{max} = 0,220 \text{ eA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{min} = -0,232 \text{ eA}^{-3}$$

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick,

$$1997), F_c^* = kF_c [1 + 0,001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Primární určení posic atomů: na struktuře  
nezávislé přímé metody  
Sekundární určení posic atomů: diferenční  
Fourierova mapa  
Určení poloh atomů H: odvození ze  
sousedních atomů a diferenční Fourierova  
mapa

Extinkční koeficient: 0,016 (4)

Tab. 9. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

**DMDabP2:**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
P1	0,45566 (5)	0,65252 (2)	0,81594 (5)	0,01309 (9)
P2	0,47549 (5)	0,36380 (2)	0,68544 (4)	0,01293 (9)
O3	0,65856 (16)	0,60245 (8)	0,75731 (15)	0,0176 (2)
H3	0,640 (4)	0,553 (2)	0,707 (3)	0,044 (7)*
O4	0,25689 (17)	0,40858 (9)	0,72292 (16)	0,0213 (2)
H4	0,272 (5)	0,475 (2)	0,743 (4)	0,055 (8)*
O5	0,43812 (18)	0,75415 (8)	0,72027 (15)	0,0190 (2)
H5	0,492 (4)	0,757 (2)	0,601 (4)	0,050 (7)*
O6	0,43396 (18)	0,27186 (8)	0,57988 (15)	0,0203 (2)
O7	0,60462 (17)	0,44012 (8)	0,60048 (14)	0,0178 (2)
O8	0,26449 (16)	0,59117 (8)	0,76057 (15)	0,0196 (2)
N2	0,04903 (19)	0,59962 (9)	0,29944 (16)	0,0133 (2)
O10	0,5895 (2)	0,33898 (9)	0,86956 (16)	0,0250 (3)
H10	0,556 (4)	0,293 (2)	0,908 (4)	0,053 (8)*
O11	0,48361 (18)	0,67270 (8)	1,01152 (14)	0,0200 (2)
N1	0,05454 (18)	0,42528 (9)	0,18152 (15)	0,0134 (3)
C13	0,2695 (2)	0,55985 (11)	0,31514 (19)	0,0142 (3)
H13A	0,2976	0,5513	0,4271	0,016*
H13B	0,3650	0,6138	0,2814	0,024*
C14	-0,0859 (2)	0,53434 (11)	0,40245 (19)	0,0161 (3)
H14A	-0,225	0,5558	0,3627	0,019*
H14B	-0,0619	0,5493	0,5151	0,024*
C15	-0,0471 (2)	0,42815 (11)	0,3535 (2)	0,0167 (3)
H15A	-0,1615	0,3956	0,3387	0,025*
H15B	0,0394	0,3997	0,4432	0,022*
C16	0,0575 (3)	0,32288 (12)	0,1134 (2)	0,0211 (3)
H16A	0,1275	0,2832	0,2031	0,047*
H16C	-0,0838	0,2982	0,0764	0,023*
H16B	0,1321	0,328	0,0106	0,028*
C17	0,0444 (2)	0,70167 (11)	0,3696 (2)	0,0197 (3)
H17A	0,1076	0,703	0,4853	0,025*
H17B	0,1279	0,7443	0,2955	0,016*
H17C	-0,1039	0,7154	0,3533	0,032*
C18	-0,0687 (2)	0,49058 (11)	0,05183 (19)	0,0161 (3)
H18A	-0,0282	0,4802	-0,0651	0,008*
H18B	-0,2065	0,4676	0,0507	0,016*
C19	-0,0326 (2)	0,59710 (11)	0,10900 (18)	0,0156 (3)
H19A	-0,1522	0,6328	0,0919	0,010*

H19B	0,0657	0,6326	0,0388	0,029*
C20	0,2744 (2)	0,46520 (11)	0,2107 (2)	0,0158 (3)
H20A	0,3609	0,4202	0,2661	0,017*
H20B	0,3149	0,4756	0,1005	0,015*

Tab. 10. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **DMDabP2**:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P1	0,01377 (17)	0,01349 (17)	0,01207 (17)	-0,00067 (12)	0,00144 (12)	0,00042 (13)
P2	0,01330 (17)	0,01288 (17)	0,01264 (17)	-0,00013 (13)	0,00114 (12)	-0,00130 (13)
O3	0,0124 (5)	0,0174 (5)	0,0230 (6)	-0,0041 (5)	0,0021 (4)	0,0003 (4)
O4	0,0156 (5)	0,0188 (5)	0,0304 (6)	-0,0005 (5)	0,0072 (4)	-0,0001 (4)
O5	0,0254 (6)	0,0159 (5)	0,0163 (5)	0,0023 (4)	0,0044 (4)	0,0031 (4)
O6	0,0231 (6)	0,0191 (5)	0,0195 (5)	-0,0061 (4)	0,0063 (4)	-0,0060 (4)
O7	0,0190 (5)	0,0156 (5)	0,0200 (5)	-0,0007 (4)	0,0082 (4)	-0,0028 (4)
O8	0,0129 (5)	0,0203 (5)	0,0256 (6)	-0,0040 (4)	0,0014 (4)	0,0001 (4)
N2	0,0100 (5)	0,0135 (6)	0,0163 (6)	0,0008 (5)	0,0005 (4)	-0,0005 (4)
O10	0,0304 (6)	0,0213 (6)	0,0214 (6)	0,0063 (5)	-0,0096 (5)	-0,0088 (5)
O11	0,0273 (6)	0,0195 (6)	0,0131 (5)	-0,0002 (4)	0,0015 (4)	0,0020 (4)
N1	0,0129 (6)	0,0135 (6)	0,0136 (6)	0,0001 (4)	-0,0002 (4)	0,0004 (5)
C13	0,0097 (6)	0,0166 (6)	0,0160 (7)	0,0013 (5)	-0,0010 (5)	0,0006 (5)
C14	0,0138 (6)	0,0189 (7)	0,0162 (7)	-0,0006 (5)	0,0048 (5)	-0,0013 (5)
C15	0,0157 (7)	0,0187 (7)	0,0161 (7)	0,0021 (6)	0,0039 (5)	-0,0036 (6)
C16	0,0219 (8)	0,0173 (7)	0,0242 (8)	-0,0043 (6)	0,0013 (6)	0,0013 (6)
C17	0,0175 (7)	0,0137 (7)	0,0274 (8)	-0,0062 (6)	-0,0013 (6)	0,0001 (6)
C18	0,0153 (7)	0,0181 (7)	0,0145 (6)	0,0013 (5)	-0,0018 (5)	0,0007 (5)
C19	0,0150 (7)	0,0173 (7)	0,0141 (7)	0,0027 (5)	-0,0020 (5)	0,0003 (5)
C20	0,0107 (6)	0,0186 (7)	0,0184 (7)	0,0002 (6)	0,0021 (5)	0,0009 (5)

### Geometrické parametry **DMDabP2**

Tab. 11. Meziatomové vzdálenosti [ $\text{\AA}$ ]:

P1	-	O11	1,5110 (11)	N1	-	C15	1,5090 (18)
P1	-	O8	1,5171 (11)	N1	-	C20	1,5109 (17)
P1	-	O3	1,5665 (11)	C13	-	C20	1,522 (2)
P1	-	O5	1,5705 (11)	C13	-	H13A	0,8645
P2	-	O6	1,5058 (11)	C13	-	H13B	1,0058
P2	-	O7	1,5105 (11)	C14	-	C15	1,527 (2)
P2	-	O10	1,5652 (12)	C14	-	H14A	0,9640
P2	-	O4	1,5763 (11)	C14	-	H14B	0,8832
O3	-	H3	0,79 (3)	C15	-	H15A	0,8579
O4	-	H4	0,92 (3)	C15	-	H15B	0,9300
O5	-	H5	0,99 (3)	C16	-	H16A	0,9559
N2	-	C17	1,4972 (19)	C16	-	H16C	0,9861
N2	-	C19	1,5018 (18)	C16	-	H16B	0,9522
N2	-	C14	1,5071 (18)	C17	-	H17A	0,9393
N2	-	C13	1,5102 (17)	C17	-	H17B	0,9970
O10	-	H10	0,74 (3)	C17	-	H17C	0,9671
N1	-	C16	1,496 (2)	C18	-	C19	1,534 (2)
N1	-	C18	1,5076 (18)	C18	-	H18A	0,9579
				C18	-	H18B	0,9372
				C19	-	H19A	0,9098

C19 - H19B 0,9865  
 C20 - H20A 0,9100  
 C20 - H20B 0,9092

H15A - C15 - H15B 109,3  
 N1 - C16 - H16A 107,7  
 N1 - C16 - H16C 112,5  
 H16A - C16 - H16C 112,1

Tab. 12. Valenční úhly [°]:

O11 - P1 - O8 113,83 (7)  
 O11 - P1 - O3 109,01 (6)  
 O8 - P1 - O3 110,42 (6)  
 O11 - P1 - O5 107,06 (6)  
 O8 - P1 - O5 109,62 (6)  
 O3 - P1 - O5 106,60 (6)  
 O6 - P2 - O7 115,42 (6)  
 O6 - P2 - O10 110,26 (7)  
 O7 - P2 - O10 107,54 (7)  
 O6 - P2 - O4 107,48 (6)  
 O7 - P2 - O4 109,51 (6)  
 O10 - P2 - O4 106,26 (7)  
 P1 - O3 - H3 115 (2)  
 P2 - O4 - H4 109,3 (18)  
 P1 - O5 - H5 115,7 (18)  
 C17 - N2 - C19 110,52 (12)  
 C17 - N2 - C14 109,83 (11)  
 C19 - N2 - C14 108,60 (11)  
 C17 - N2 - C13 110,70 (11)  
 C19 - N2 - C13 108,62 (11)  
 C14 - N2 - C13 108,51 (11)  
 P2 - O10 - H10 115 (2)  
 C16 - N1 - C18 110,46 (11)  
 C16 - N1 - C15 110,10 (12)  
 C18 - N1 - C15 108,23 (11)  
 C16 - N1 - C20 110,63 (11)  
 C18 - N1 - C20 108,34 (11)  
 C15 - N1 - C20 109,01 (11)  
 N2 - C13 - C20 108,91 (11)  
 N2 - C13 - H13A 104,2  
 C20 - C13 - H13A 112,9  
 N2 - C13 - H13B 107,4  
 C20 - C13 - H13B 117,0  
 H13A - C13 - H13B 105,5  
 N2 - C14 - C15 109,04 (11)  
 N2 - C14 - H14A 102,2  
 C15 - C14 - H14A 112,2  
 N2 - C14 - H14B 107,8  
 C15 - C14 - H14B 116,0  
 H14A - C14 - H14B 108,6  
 N1 - C15 - C14 109,09 (12)  
 N1 - C15 - H15A 107,3  
 C14 - C15 - H15A 111,9  
 N1 - C15 - H15B 110,7  
 C14 - C15 - H15B 108,6

H16A - C16 - H16B 113,1  
 H16C - C16 - H16B 107,5  
 N2 - C17 - H17A 109,5  
 N2 - C17 - H17B 108,5  
 H17A - C17 - H17B 108,0  
 N2 - C17 - H17C 100,6  
 H17A - C17 - H17C 117,5  
 H17B - C17 - H17C 112,3  
 N1 - C18 - C19 108,60 (11)  
 N1 - C18 - H18A 110,7  
 C19 - C18 - H18A 111,0  
 N1 - C18 - H18B 104,5  
 C19 - C18 - H18B 116,3  
 H18A - C18 - H18B 105,5  
 N2 - C19 - C18 109,18 (11)  
 N2 - C19 - H19A 110,5  
 C18 - C19 - H19A 111,4  
 N2 - C19 - H19B 108,9  
 C18 - C19 - H19B 113,8  
 H19A - C19 - H19B 103,0  
 N1 - C20 - C13 109,07 (11)  
 N1 - C20 - H20A 110,4  
 C13 - C20 - H20A 111,8  
 N1 - C20 - H20B 104,7  
 C13 - C20 - H20B 111,6  
 H20A - C20 - H20B 109,0

Tab. 13. Torsní úhly [°]:

C17 - N2 - C13 - C20 -168,88 (12)  
 C19 - N2 - C13 - C20 -47,36 (15)  
 C14 - N2 - C13 - C20 70,52 (14)  
 C17 - N2 - C14 - C15 -169,33 (12)  
 C19 - N2 - C14 - C15 69,71 (15)  
 C13 - N2 - C14 - C15 -48,19 (16)  
 C16 - N1 - C15 - C14 -169,36 (12)  
 C18 - N1 - C15 - C14 -48,54 (15)  
 C20 - N1 - C15 - C14 69,11 (14)  
 N2 - C14 - C15 - N1 -18,21 (17)  
 C16 - N1 - C18 - C19 -169,21 (12)  
 C15 - N1 - C18 - C19 70,19 (14)  
 C20 - N1 - C18 - C19 -47,88 (15)  
 C17 - N2 - C19 - C18 -168,41 (12)  
 C14 - N2 - C19 - C18 -47,87 (15)  
 C13 - N2 - C19 - C18 69,96 (14)  
 N1 - C18 - C19 - N2 -18,86 (15)

C16 - N1 - C20 - C13 -168,13 (11)  
 C18 - N1 - C20 - C13 70,65 (14)

C15 - N1 - C20 - C13 -46,92 (15)  
 N2 - C13 - C20 - N1 -19,55 (15)

Tab. 14. Vodíkové vazby [Å, °] **DMDabP2**:

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H..A)	<i>d</i> (D..A)	<DHA
O3-H3...O7 <sup>i</sup>	0,79 (3)	1,74 (3)	2,5338 (15)	178 (3)
O4-H4...O8 <sup>ii</sup>	0,92 (3)	1,60 (3)	2,5166 (16)	171 (3)
O5-H5...O6	0,99 (3)	1,51 (3)	2,5011 (15)	174 (3)
O10-H10...O11 <sup>iii</sup>	0,74 (3)	1,78 (3)	2,5084 (16)	170 (3)

Ekvivalentní posice

(i) [ 1-x, -1/2+y, 1-z ]

(iii) [ x, y, 1+z ]

(ii) [ 1-x, 1/2+y, 1-z ]

**IR (DRIFTS):** 3023 (w)  $\nu$ (C-H); 3009 (w)  $\nu$ (C-H); 2992 (w)  $\nu$ (C-H); 2972 (w)  $\nu$ (C-H); 2898 (w)  $\nu$ (C-H); 2700 (br)  $\nu$ (OH); 2293 (br)  $\nu$ (OH); 1725 (br)  $\nu$ (OH); 1560 (br); 1478 (sh); 1471 (m); 1452 (sh); 1430 (sh)  $\delta_s$ (CH<sub>3</sub>); 1384 (sh); 1374 (w); 1275 (m); 1214 (vw); 1203 (vw); 1145 (m)  $\rho$ (CH<sub>3</sub>); 1053 (s); 1027 (s)  $\nu_3$ (PO<sub>4</sub>); 946 (s)  $\nu_1$ (PO<sub>4</sub>); 919 (sh); 886 (s); 847 (s); 719 (vw); 555 (m); 508 (s); 443 (m); 434 (m); 427 (m).

**Raman:** 3029 (m)  $\nu$ (C-H); 3010 (sh)  $\nu$ (C-H); 2985 (m)  $\nu$ (C-H); 2946 (w)  $\nu$ (C-H); 2872 (vw)  $\nu$ (C-H); 1505 (vw); 1479 (w); 1453 (w); 1399 (vw); 1375 (vw); 1346 (vw); 1332 (vw); 1308 (w); 1217 (vw); 1159 (vw); 1130 (vw); 1089 (w); 1055 (w)  $\nu$ (CN); 1042 (vw)  $\nu$ (CN); 1016 (vw); 972 (w); 918 (w); 849 (vw); 720 (s); 557 (w); 530 (vw); 460 (m); 436 (w).

### Hydrogensíran 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DMDabS2)

K vodnému roztoku hydroxidu 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (25,0 ml o  $c_M = 57,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l) byla pomalu přilita zředěná H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9,3 ml o  $c_M = 0,308$  mol/l) ve stechiometrickém poměru 1 : 2. Roztok byl umístěn do exsikátoru nad KOH, kde pomalým odpařováním došlo k zahuštění na velmi viskózní kapalinu. Ta byla umístěna do vakuovaného exsikátoru s čerstvou náplní KOH. V olejovité kapalině se postupně vylučovaly krystaly produktu, z nichž se podařilo získat několik měřitelných monokrystalů (odseparováno). Pevný produkt byl zachycen na fritě S2 a promyt minimálním množstvím vychlazeného ethanolu. Produkt byl sušen a uchován ve vakuovaném exsikátoru nad KOH.

### Rentgenová difrakce DMDabS2

#### Krystalografická data

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>

$M_r = 336,38$

Jednoklonná,  $P2_1/c$  (No. 14)

$F_{000} = 712$

$D_x = 1,609 \text{ g cm}^{-3}$

Mo K $\alpha$

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

Hallův symbol: -P 2ybc  
 $a = 13,8450 (2) \text{ \AA}$   
 $b = 12,6610 (2) \text{ \AA}$   
 $c = 8,0360 (2) \text{ \AA}$   
 $\beta = 99,5790 (12)^\circ$   
 $V = 1389,00(5) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$

Mřížkové parametry z 3301 reflexí  
 $\theta = 1,00^\circ - 27,48^\circ$   
 $\mu = 0,423 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 150 \text{ K}$   
 bezbarvé prisma  
 $0,38 \times 0,75 \times 0,25 \text{ mm}$

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD  
 Zdroj záření: rentgenová lampa  
 Monochromátor: grafit  
 $T = 150 \text{ K}$   
 $\varphi$  a  $\omega$  scany  
 Korekce na absorpci: nebyla provedena  
 6224 naměřených reflexí  
 3189 nezávislých reflexí

2949 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{int} = 0,0095$   
 $\theta_{min} = 1,49^\circ$   
 $\theta_{max} = 27,48^\circ$   
 $h = -17 \rightarrow 17$   
 $k = -16 \rightarrow 16$   
 $l = -10 \rightarrow 10$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0263$$

$$wR(F^2) = 0,0704$$

$$S = 1,064$$

3189 reflexí

188 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,339P)^2 + 0,7785P]^{-1}$$

$$\text{kde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,002$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0,284 \text{ eA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0,408 \text{ eA}^{-3}$$

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001 x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,027 (2)

Tab. 15. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

### DMDabS2:

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
S1	0,01871 (2)	0,19832 (2)	0,38081 (4)	0,01396 (10)
S2	0,51753 (2)	0,17657 (2)	0,36876 (4)	0,01503 (10)
O8	0,48872 (7)	0,09933 (8)	0,23793 (12)	0,0231 (2)
O4	0,02764 (7)	0,12078 (7)	0,25262 (12)	0,0215 (2)



O1	0,05554 (7)	0,30216 (7)	0,33846 (12)	0,0219 (2)
O5	0,44289 (7)	0,16126 (9)	0,49367 (13)	0,0257 (2)
H5C	0,4659 (14)	0,1840 (15)	0,586 (3)	0,031*
O3	-0,07752 (7)	0,20568 (7)	0,42707 (12)	0,0196 (2)
O2	0,09148 (8)	0,15933 (9)	0,54000 (12)	0,0260 (2)
H2C	0,0736 (14)	0,1792 (15)	0,626 (2)	0,031*
N1	0,21075 (7)	0,54694 (8)	0,67342 (13)	0,0141 (2)
O7	0,61512 (7)	0,16261 (8)	0,46373 (12)	0,0239 (2)
N2	0,27803 (7)	0,48498 (8)	0,41346 (13)	0,0148 (2)
O6	0,50287 (7)	0,28496 (8)	0,30527 (12)	0,0230 (2)
C5	0,28931 (9)	0,62125 (10)	0,63560 (16)	0,0181 (3)
H5A	0,2542	0,6831	0,5937	0,022*
H5B	0,3313	0,6336	0,7440	0,022*
C4	0,17674 (9)	0,53033 (10)	0,36323 (15)	0,0160 (2)
H4A	0,1356	0,484	0,2826	0,019*
H4B	0,1853	0,5948	0,3056	0,019*
C6	0,34325 (9)	0,56958 (10)	0,50518 (16)	0,0170 (2)
H6A	0,4031	0,5334	0,5570	0,020*
H6B	0,3547	0,6176	0,4250	0,020*
C2	0,27277 (9)	0,39428 (10)	0,53327 (17)	0,0184 (3)
H2A	0,3362	0,3576	0,5445	0,022*
H2B	0,2221	0,3546	0,4845	0,022*
C7	0,17091 (9)	0,58508 (11)	0,82553 (16)	0,0197 (3)
H7A	0,2230	0,5817	0,9168	0,024*
H7B	0,1455	0,6577	0,7968	0,024*
H7C	0,1150	0,5364	0,8411	0,024*
C3	0,13022 (8)	0,54270 (10)	0,52194 (15)	0,0151 (2)
H3A	0,0872	0,4837	0,5355	0,018*
H3B	0,0938	0,6062	0,5193	0,018*
C8	0,31808 (10)	0,44821 (11)	0,26090 (17)	0,0227 (3)
H8A	0,3817	0,4223	0,2963	0,027*
H8B	0,2787	0,3981	0,2191	0,027*
H8C	0,3207	0,5113	0,1916	0,027*
C1	0,25447 (9)	0,43851 (10)	0,70246 (17)	0,0193 (3)
H1A	0,2074	0,3947	0,7452	0,023*
H1B	0,3149	0,4430	0,7819	0,023*

Tab. 16. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **DMDabS2**:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S1	0,01346 (16)	0,01655 (16)	0,01186 (15)	-0,00046 (10)	0,00205 (11)	0,00155 (10)
S2	0,01133 (16)	0,01998 (17)	0,01328 (16)	-0,00042 (11)	0,00057 (11)	-0,00178 (10)
O8	0,0202 (5)	0,0268 (5)	0,0214 (5)	-0,0083 (4)	0,0009 (4)	-0,0026 (4)
O4	0,0237 (5)	0,0232 (5)	0,0176 (4)	-0,0063 (4)	0,0033 (4)	0,0039 (4)
O1	0,0259 (5)	0,0232 (5)	0,0168 (4)	-0,0010 (4)	0,0040 (4)	-0,0092 (4)
O5	0,0202 (5)	0,0412 (6)	0,0163 (5)	-0,0033 (4)	0,0052 (4)	-0,0121 (4)
O3	0,0158 (4)	0,0211 (4)	0,0234 (5)	0,0002 (4)	0,0070 (4)	0,0015 (3)
O2	0,0263 (5)	0,0377 (6)	0,0136 (5)	0,0009 (4)	0,0016 (4)	0,0160 (4)
N1	0,0109 (5)	0,0167 (5)	0,0143 (5)	0,0006 (4)	0,0009 (4)	-0,0005 (4)
O7	0,0145 (4)	0,0306 (5)	0,0243 (5)	0,0013 (4)	-0,0037 (4)	-0,0006 (4)
N2	0,0119 (5)	0,0151 (5)	0,0171 (5)	-0,0011 (4)	0,0014 (4)	0,0006 (4)

O6	0.0273 (5)	0.0219 (5)	0.0193 (5)	0.0026 (4)	0.0024 (4)	0.0018 (4)
C5	0.0168 (6)	0.0198 (6)	0.0182 (6)	-0.0033 (5)	0.0044 (5)	-0.0074 (5)
C4	0.0133 (5)	0.0175 (6)	0.0161 (6)	-0.0003 (4)	-0.0009 (4)	0.0023 (4)
C6	0.0139 (6)	0.0191 (6)	0.0181 (6)	-0.0022 (5)	0.0030 (4)	-0.0053 (4)
C2	0.0150 (6)	0.0145 (6)	0.0249 (6)	0.0025 (5)	0.0011 (5)	0.0013 (4)
C7	0.0170 (6)	0.0283 (7)	0.0141 (6)	-0.0016 (5)	0.0037 (5)	-0.0005 (5)
C3	0.0109 (5)	0.0177 (6)	0.0158 (6)	-0.0011 (4)	-0.0006 (4)	0.0020 (4)
C8	0.0189 (6)	0.0268 (7)	0.0233 (7)	-0.0078 (5)	0.0060 (5)	0.0000 (5)
C1	0.0153 (6)	0.0201 (6)	0.0223 (6)	0.0073 (5)	0.0027 (5)	0.0043 (5)

### Geometrické parametry **DMDabS2**

Tab. 17. Meziatomové vzdálenosti [Å]:

S1	-	O4	1,4431 (9)
S1	-	O3	1,4445 (9)
S1	-	O1	1,4704 (9)
S1	-	O2	1,5704 (10)
S2	-	O8	1,4426 (9)
S2	-	O7	1,4478 (9)
S2	-	O6	1,4664 (10)
S2	-	O5	1,5679 (10)
O5	-	H5C	0,81 (2)
O2	-	H2C	0,81 (2)
N1	-	C7	1,5020 (15)
N1	-	C1	1,5028 (16)
N1	-	C5	1,5068 (15)
N1	-	C3	1,5087 (15)
N2	-	C8	1,5012 (16)
N2	-	C4	1,5068 (15)
N2	-	C2	1,5081 (16)
N2	-	C6	1,5114 (15)
C5	-	C6	1,5312 (17)
C5	-	H5A	0,9532
C5	-	H5B	0,9755
C4	-	C3	1,5296 (17)
C4	-	H4A	0,9828
C4	-	H4B	0,9555
C6	-	H6A	0,9781
C6	-	H6B	0,9182
C2	-	C1	1,5300 (18)
C2	-	H2A	0,9846
C2	-	H2B	0,8981
C7	-	H7A	0,9402
C7	-	H7B	0,9976
C7	-	H7C	1,0135
C3	-	H3A	0,9721
C3	-	H3B	0,9471
C8	-	H8A	0,9383
C8	-	H8B	0,8678
C8	-	H8C	0,9784

C1	-	H1A	0,9618
C1	-	H1B	0,9658

Tab. 18. Valenční úhly [°]:

O4	-	S1	-	O3	114,82 (6)
O4	-	S1	-	O1	111,65 (6)
O3	-	S1	-	O1	111,85 (6)
O4	-	S1	-	O2	104,36 (6)
O3	-	S1	-	O2	107,74 (6)
O1	-	S1	-	O2	105,63 (6)
O8	-	S2	-	O7	114,96 (6)
O8	-	S2	-	O6	112,05 (6)
O7	-	S2	-	O6	111,15 (6)
O8	-	S2	-	O5	104,53 (6)
O7	-	S2	-	O5	107,71 (6)
O6	-	S2	-	O5	105,70 (6)
S2	-	O5	-	H5C	110,0 (13)
S1	-	O2	-	H2C	110,6 (14)
C7	-	N1	-	C1	111,12 (10)
C7	-	N1	-	C5	109,79 (9)
C1	-	N1	-	C5	108,43 (9)
C7	-	N1	-	C3	110,23 (9)
C1	-	N1	-	C3	108,50 (9)
C5	-	N1	-	C3	108,71 (9)
C8	-	N2	-	C4	110,68 (10)
C8	-	N2	-	C2	110,42 (10)
C4	-	N2	-	C2	108,64 (9)
C8	-	N2	-	C6	110,25 (10)
C4	-	N2	-	C6	108,33 (9)
C2	-	N2	-	C6	108,46 (9)
N1	-	C5	-	C6	108,78 (10)
N1	-	C5	-	H5A	104,0
C6	-	C5	-	H5A	112,8
N1	-	C5	-	H5B	105,2
C6	-	C5	-	H5B	113,2
H5A	-	C5	-	H5B	112,2
N2	-	C4	-	C3	108,53 (10)
N2	-	C4	-	H4A	111,1

C3 - C4 - H4A	109,5	H8A - C8 - H8C	109,7
N2 - C4 - H4B	105,7	H8B - C8 - H8C	117,2
C3 - C4 - H4B	114,9	N1 - C1 - C2	108,56 (10)
H4A - C4 - H4B	107,2	N1 - C1 - H1A	107,6
N2 - C6 - C5	108,46 (9)	C2 - C1 - H1A	109,2
N2 - C6 - H6A	105,7	N1 - C1 - H1B	109,3
C5 - C6 - H6A	112,6	C2 - C1 - H1B	110,8
N2 - C6 - H6B	106,6	H1A - C1 - H1B	111,2
C5 - C6 - H6B	111,0		
H6A - C6 - H6B	112,1		
N2 - C2 - C1	108,74 (10)		
N2 - C2 - H2A	106,3		
C1 - C2 - H2A	111,6		
N2 - C2 - H2B	105,3		
C1 - C2 - H2B	111,1		
H2A - C2 - H2B	113,3		
N1 - C7 - H7A	106,4		
N1 - C7 - H7B	105,7		
H7A - C7 - H7B	114,7		
N1 - C7 - H7C	107,2		
H7A - C7 - H7C	112,2		
H7B - C7 - H7C	110,0		
N1 - C3 - C4	108,61 (9)		
N1 - C3 - H3A	108,7		
C4 - C3 - H3A	111,4		
N1 - C3 - H3B	107,9		
C4 - C3 - H3B	111,4		
H3A - C3 - H3B	108,8		
N2 - C8 - H8A	108,5		
N2 - C8 - H8B	104,4		
H8A - C8 - H8B	111,0		
N2 - C8 - H8C	105,4		

Tab. 19. Torsní úhly [°]:

C7 - N1 - C5 - C6	168,32 (10)
C1 - N1 - C5 - C6	46,75 (13)
C3 - N1 - C5 - C6	-71,03 (12)
C8 - N2 - C4 - C3	167,06 (10)
C2 - N2 - C4 - C3	45,68 (12)
C6 - N2 - C4 - C3	-71,95 (12)
C8 - N2 - C6 - C5	167,98 (10)
C4 - N2 - C6 - C5	46,74 (13)
C2 - N2 - C6 - C5	-71,01 (12)
N1 - C5 - C6 - N2	20,93 (13)
C8 - N2 - C2 - C1	167,20 (10)
C4 - N2 - C2 - C1	-71,25 (12)
C6 - N2 - C2 - C1	46,30 (12)
C7 - N1 - C3 - C4	166,26 (10)
C1 - N1 - C3 - C4	-71,85 (12)
C5 - N1 - C3 - C4	45,88 (12)
N2 - C4 - C3 - N1	21,86 (13)
C7 - N1 - C1 - C2	167,61 (10)
C5 - N1 - C1 - C2	-71,65 (12)
C3 - N1 - C1 - C2	46,26 (12)
N2 - C2 - C1 - N1	21,35 (13)

Tab. 20. Vodíkové vazby [Å, °] **DMDabS2**:

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D..A)	<DHA
O5-H5C...O6 <sup>i</sup>	0,81 (2)	1,79 (2)	2,5945 (14)	169,0 (19)
O2-H2C...O1 <sup>i</sup>	0,81 (2)	1,78 (2)	2,5758 (14)	165 (2)

Ekvivalentní posice

(i) [ x, -y+1/2, z+1/2 ]

**IR** (DRIFTS): 3400 – 2000 (br)  $\nu$ (OH), 3025 (vw)  $\nu$ (C-H); 3008 (w)  $\nu$ (C-H); 2992 (m)  $\nu$ (C-H); 2972 (m)  $\nu$ (C-H); 2900 (w)  $\nu$ (C-H); 2597 (br)  $\nu$ (OH); 2472 (br)  $\nu$ (OH); 2424 (br)  $\nu$ (OH); 1497 (vw); 1470 (m); 1453 (w); 1432 (vw)

$\delta_s$ (CH<sub>3</sub>); 1392 (sh); 1378 (w); 1324 (m); 1286 (m); 1251 (sh); 1182 (s)  $\nu_3$ (SO<sub>4</sub>); 1146 (m)

$\rho$ (CH<sub>3</sub>); 1071 (s); 1058 (w); 1050 (w); 1011 (m)  $\nu_1$ (SO<sub>4</sub>); 925 (w); 888 (s); 874 (sh); 853 (s);

661 (vw); 615 (m)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 592 (sh)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 584 (s)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 577 (s)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 456 (w); 433

(w).

**Raman:** 3045 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 3035 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 3028 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 3022 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2983 (s)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2949 (w)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2870 (vw)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2754 (vw); 1476 (w); 1451 (vw); 1396(vw); 1380 (vw); 1347 (vw); 1335 (vw); 1307 (w); 1220 (vw); 1164 (vw)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1087 (w); 1055 (w)  $\nu(\text{CN})$ ; 1040 (w)  $\nu(\text{CN})$ ; 1015 (m)  $\nu_1(\text{SO}_4)$ ; 1003 (m); 972 (vw); 924 (vw); 860 (w); 849 (w); 720 (s); 602 (w)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 576 (w)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 557 (w); 460 (w); 443 (m); 417 (w).

### Hydrogensíran 1,4-dimethylpiperazinia(2+) (DMPiprS2)

Krystalizační roztok byl připraven z 1,4-dimethylpiperazinu (0,868g, 7,60 mmol) rozpuštěného ve vodě (5 ml) jeho smísením se zředěnou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20,0 ml o  $c_M = 0,760 \text{ mol/l}$ ) v molárním poměru 1 : 2. Kyselina byla pomalu přilévána za chlazení v ledové lázni. Volným stáním a odpařováním vznikla olejovitá nekrystalizující kapalina. Ta byla znovu rozpuštěna ve 25 ml vody a filtrována přes aktivní uhlí na žlutém filtru. Poté následovala volná krystalizace. Vznikaly měřitelné monokrystaly (odseparovány) a krystalizace byla dokončena v lednici. Produkt se zachytil na fritě S4, promyl malým množstvím ledové vody a sušil se ve vakuovaném exsikátoru nad KOH.

**Elementární analýsa.** Pro  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$  (310,35) spočteno: 23,22 % C, 5,85 % H, 9,03 % N; nalezeno 23,65 % C, 5,78 % H, 8,85 % N.

### Rentgenová difrakce DMPiprS2

#### *Krystalografická data*

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$

$M_r = 310,35$

Jednoklonná,  $P2_1/c$  (No. 14)

Hallův symbol: -P 2ybc

$a = 6,4600$  (1) Å

$b = 12,2150$  (3) Å

$c = 8,1270$  (2) Å

$\beta = 92,9580$ (16)

$V = 640,44$  (2) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$

$F_{000} = 328$

$D_x = 1,609 \text{ gcm}^{-3}$

Mo  $K\alpha$

$\lambda = 0,71073$  Å

Mřížkové parametry z 1523 reflexí

$\theta = 1,00^\circ$ -27,48°

$\mu = 0,451 \text{ mm}^{-1}$

$T = 150 \text{ K}$

bezbarvá tyčka

0,2 × 0,2 × 0,75 mm

#### *Difrakční experiment*

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$T = 150 \text{ K}$

$\varphi$  a  $\omega$  scany

2970 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0083$

$\theta_{min} = 3,01^\circ$

$\theta_{max} = 27,48^\circ$

$h = -8 \rightarrow 18$

Korekce na absorpci: nebyla provedena  $k = -15 \rightarrow 15$   
 2849 naměřených reflexí  $l = -10 \rightarrow 10$   
 1461 nezávislých reflexí

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0245$$

$$wR(F^2) = 0,0648$$

$$S = 1,069$$

1461 reflexí

89 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze sousedních atomů a diferenční mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0289P)^2 + 0,3500P]^{-1}$$

$$\text{kde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,000$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0,264 \text{ eA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0,409 \text{ eA}^{-3}$$

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,082 (6)

Tab. 21. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

### DMPiprS2:

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
S1	0,62648 (4)	0,19050 (2)	0,29312 (3)	0,01561 (13)
O1	0,83102 (14)	0,18186 (8)	0,37261 (11)	0,0223 (2)
O2	0,58610 (13)	0,10926 (7)	0,16402 (11)	0,0211 (2)
O3	0,46477 (14)	0,16390 (9)	0,42391 (12)	0,0251 (2)
H3D	0,509 (3)	0,1774 (14)	0,510 (3)	0,030*
O4	0,57867 (15)	0,30088 (7)	0,23334 (11)	0,0236 (2)
N1	0,08427 (15)	0,46674 (8)	0,34641 (12)	0,0155 (2)
H1C	0,188 (2)	0,5132 (13)	0,3432 (18)	0,019*
C1	0,11777 (18)	0,39958 (10)	0,49933 (14)	0,0175 (2)
H1A	0,0088	0,3404	0,4993	0,021*
H1B	0,2522	0,3613	0,4961	0,021*
C3	0,0925 (2)	0,39813 (11)	0,19457 (15)	0,0238 (3)
H3A	0,2272	0,3574	0,2048	0,029*
H3B	0,0956	0,4519	0,1025	0,029*
H3C	-0,0284	0,3524	0,1929	0,029*
C2	-0,11684 (18)	0,52776 (10)	0,34998 (14)	0,0174 (2)
H2A	-0,2266	0,4757	0,3513	0,021*
H2B	-0,1314	0,5744	0,2482	0,021*

Tab. 22. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **DMPiprS2**:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S1	0,01353 (18)	0,01926 (19)	0,01393 (17)	-0,00097 (10)	-0,00034 (11)	0,00040 (9)
O1	0,0154 (4)	0,0291 (5)	0,0218 (5)	-0,0010 (3)	-0,0041 (3)	-0,0006 (3)
O2	0,0187 (4)	0,0245 (5)	0,0197 (4)	-0,0068 (3)	-0,0026 (3)	0,0028 (3)
O3	0,0201 (5)	0,0391 (6)	0,0161 (4)	-0,0021 (4)	0,0024 (3)	-0,0085 (4)
O4	0,0303 (5)	0,0204 (5)	0,0200 (4)	0,0005 (3)	-0,0005 (4)	0,0049 (4)
N1	0,0130 (4)	0,0178 (5)	0,0156 (5)	-0,0007 (4)	0,0002 (3)	-0,0007 (4)
C1	0,0168 (5)	0,0167 (5)	0,0187 (6)	0,0005 (4)	-0,0014 (4)	0,0025 (4)
C3	0,0237 (6)	0,0292 (7)	0,0185 (6)	-0,0070 (5)	0,0024 (5)	-0,0003 (5)
C2	0,0143 (5)	0,0206 (6)	0,0169 (5)	0,0007 (4)	-0,0026 (4)	0,0023 (4)

Geometrické parametry **DMPiprS2**Tab. 23. Meziatomové vzdálenosti [ $\text{\AA}$ ]:

S1	-	O1	1,4444 (9)
S1	-	O2	1,4579 (9)
S1	-	O4	1,4608 (9)
S1	-	O3	1,5625 (9)
O3	-	H3D	0,76 (2)
N1	-	C3	1,4949 (15)
N1	-	C1	1,4955 (15)
N1	-	C2	1,4993 (15)
N1	-	H1C	0,879 (16)
C1	-	C2	1,5128 (16)
C1	-	H1A	1,0087
C1	-	H1B	0,9873
C3	-	H3A	1,0018
C3	-	H3B	0,9971
C3	-	H3C	0,9595
C2	-	C1	1,5128 (16)
C2	-	H2A	0,9526
C2	-	H2B	1,0050

Tab. 24: Valenční úhly [ $^\circ$ ]:

O1	-	S1	-	O2	113,44 (5)
O1	-	S1	-	O4	112,89 (6)
O2	-	S1	-	O4	111,22 (5)
O1	-	S1	-	O3	107,99 (5)
O2	-	S1	-	O3	104,30 (5)
O4	-	S1	-	O3	106,31 (6)
S1	-	O3	-	H3D	110,5 (15)
C3	-	N1	-	C1	111,64 (9)
C3	-	N1	-	C2	111,24 (9)
C1	-	N1	-	C2	110,18 (9)
C3	-	N1	-	H1C	106,1 (10)
C1	-	N1	-	H1C	107,6 (10)
C2	-	N1	-	H1C	110,0 (10)
N1	-	C1	-	C2	110,15 (9)

Tab. 25: Torsní úhly [ $^\circ$ ]:

C3	-	N1	-	C1	-	C2	177,79 (10)
C2	-	N1	-	C1	-	C2	-58,08 (13)
C3	-	N1	-	C2	-	C1	-177,46 (10)
C1	-	N1	-	C2	-	C1	58,18 (13)

Tab. 26. Vodíkové vazby [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] **DMPiprS2**:

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle \text{DHA}$
O3-H3D...O4 <sup>i</sup>	0,76 (2)	1,86 (2)	2,6190 (14)	171 (2)
N1-H1C...O2 <sup>ii</sup>	0,879 (16)	1,876 (17)	2,7552 (13)	178,5 (15)

## Ekvivalentní posice

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

**IR** (DRIFTS): 3500 – 2000 (br)  $\nu(\text{OH})$ ; 3354 (sh)  $\nu(\text{OH})$ ; 3312 (m)  $\nu(\text{OH})$ ; 3227 (m)  $\nu(\text{OH})$ ; 3036 (m); 3011 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2992 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2980 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2715 (m)  $\nu(\text{NH}^+)$ ; 2609 (m)  $\nu(\text{NH}^+)$ ; 2561 (m)  $\nu(\text{NH}^+)$ ; 2494 (m)  $\nu(\text{NH}^+)$ ; 1629 (w); 1616 (sh); 1507 (w); 1476 (w); 1462 (w); 1456 (w); 1426 (vw); 1317 (m); 1288 (s); 1204 (s)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1177 (s)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1141 (sh)

$\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1070 (s); 1009 (m)  $\nu_1(\text{SO}_4)$ ; 965 (w); 888 (m); 874 (m); 852 (s); 835 (w); 641 (br); 615 (m)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 592 (sh)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 584 (s)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 576 (s)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 455 (m); 433 (w).

**Raman:** 3050 (m); 3010 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2983 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2972 (m)  $\nu(\text{C-H})$ ; 2918 (w); 2850 (vw); 2765 (vw); 2743 (vw); 2724 (vw); 2707 (vw); 1479 (w); 1461 (w); 1443 (w); 1396 (vw); 1356 (vw); 1329 (w); 1317 (w); 1214 (w); 1175 (vw)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1153 (vw)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1060 (m); 1021 (s)  $\nu_1(\text{SO}_4)$ ; 874 (w); 824 (w); 776 (m); 600 (w)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 574 (w)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 502 (w); 476 (w); 440 (w); 413 (w); 385 (w).

### Hydroxid tetrafenylarsonia

K hydrátu chloridu tetrafenylarsonia (2,11g  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) rozpuštěnému ve vodě (50 ml) byl přidán čerstvě vysrážený oxid stříbrný (připravený z 1,38 g  $\text{AgNO}_3$ ). Směs byla intensivně magneticky míchána po dobu 20 min ve tmě a posléze ještě 20 min ponechána v ultrazvukové lázni. Roztok se dvakrát zfiltraval přes žlutý filtrační papír a filtrát byl převeden do 250 ml odměrné baňky a doplněn vodou po rysku. Koncentrace base byla stanovena acidimetricky odměrným roztokem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c_M = 6,15 \cdot 10^{-3}$  mol/l na methylovanž. Koncentrace připraveného hydroxidu činila  $19,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

### Hydrogensíran tetrafenylarsonia (AsPh4S)

K vodnému roztoku připraveného hydroxidu tetrafenylarsonia (50 ml o  $c_M = 19,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l) byla pomalu přilita zředěná  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (157 ml o  $c_M = 6,15 \cdot 10^{-3}$  mol/l) ve stechiometrickém poměru 1 : 1. Směs byla zahuštěna na RVO na objem 20 ml a umístěna do exsikátoru nad KOH. Vyloučilo se malé množství bělavé sraženiny, která byla zachycena na žlutém filtračním papíru. Filtrát byl opět ponechán v exsikátoru nad KOH, kde postupně krystaloval produkt. Vznikly měřitelné monokrystaly (část odseparována) a krystalizace byla dokončena v lednici. Pevný produkt zachycen na fritě S4, promyt malým množstvím ledové vody a sušen v exsikátoru nad KOH.

**Elementární analyza.**  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$  (480,41) spočteno: 60,00 % C, 4,41 % H, 0 % N; nalezeno 58,84 % C, 4,41 % H, 0,00 % N.

## Rentgenová difrakce AsPh4S

### Krystalografická data

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>AsS

$M_r = 480,40$

Trojklonná,  $P\bar{1}$  (No. 2)

Hallův symbol: -P 2ybc

$a = 10,3210$  (2) Å

$b = 10,9000$  (2) Å

$c = 19,4640$  (3) Å

$\alpha = 87,3170$  (10)

$\beta = 89,2930$  (10)

$\gamma = 74,0980$  (9)

$V = 2103,58$  (7) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F_{000} = 984$

$D_x = 1,517$  gcm<sup>-3</sup>

Mo K $\alpha$

$\lambda = 0,71073$  Å

Mřížkové parametry z 23908 reflexí

$\theta = 1,00^\circ$ - $27,48^\circ$

$\mu = 1,744$  mm<sup>-1</sup>

$T = 150$  K

bezbarvé prisma

$0,42 \times 0,2 \times 0,50$  mm

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$T = 150$  K

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: Gaussian

$T_{min} = 0,46469$ ,  $T_{max} = 0,81993$

36618 naměřených reflexí

9647 nezávislých reflexí

8573 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0388$

$\theta_{min} = 1,94^\circ$

$\theta_{max} = 27,52^\circ$

$h = -13 \rightarrow 13$

$k = -14 \rightarrow 14$

$l = -25 \rightarrow 25$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0259$

$wR(F^2) = 0,0616$

$S = 1,020$

9647 reflexí

548 parametrů

Primární určení posic atomů: na strukturu nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0256P)^2 + 1,4042P]^{-1}$

kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$

$\Delta\rho_{max} = 0,516$  eÅ<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -0,476$  eÅ<sup>-3</sup>

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,0039 (3)



Tab. 27. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

**AsPh4S:**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
As1	0,455611 (16)	0,282358 (16)	0,928281 (8)	0,01857 (5)
As2	0,641037 (16)	0,232616 (15)	0,473890 (8)	0,01672 (5)
S2	1,02477 (4)	0,05975 (4)	0,24844 (2)	0,02367 (10)
S1	1,05645 (4)	-0,32973 (4)	0,22811 (2)	0,02419 (10)
O5	0,88297 (13)	0,08812 (13)	0,26344 (7)	0,0308 (3)
O6	1,05737 (15)	-0,00682 (13)	0,18301 (7)	0,0338 (3)
O1	1,19240 (13)	-0,38242 (13)	0,20384 (7)	0,0320 (3)
O8	1,07904 (15)	0,16735 (14)	0,24993 (8)	0,0387 (3)
O2	1,05831 (15)	-0,26850 (14)	0,29451 (7)	0,0367 (3)
C43	0,75141 (17)	0,06107 (15)	0,47091 (9)	0,0213 (3)
O7	1,10239 (15)	-0,03783 (15)	0,30496 (7)	0,0378 (3)
H7	1,091 (3)	-0,105 (3)	0,3008 (13)	0,045*
O4	0,97568 (17)	-0,41722 (16)	0,23048 (9)	0,0502 (4)
C31	0,49436 (16)	0,25950 (16)	0,41083 (8)	0,0189 (3)
C25	0,57437 (17)	0,26083 (15)	0,56548 (8)	0,0196 (3)
C19	0,31454 (17)	0,29858 (18)	0,99442 (9)	0,0238 (4)
C13	0,45514 (17)	0,15034 (16)	0,86697 (8)	0,0214 (3)
C44	0,81658 (18)	0,00207 (17)	0,53052 (10)	0,0272 (4)
H44	0,8012	0,0429	0,5719	0,033*
O3	0,98569 (14)	-0,21995 (14)	0,17585 (7)	0,0328 (3)
H3A	1,019 (2)	-0,153 (2)	0,1802 (12)	0,039*
C26	0,65940 (18)	0,27337 (17)	0,61836 (9)	0,0233 (3)
H26	0,7488	0,2707	0,6093	0,028*
C37	0,74711 (16)	0,34559 (15)	0,44626 (8)	0,0187 (3)
C41	0,84083 (19)	0,51900 (17)	0,46643 (10)	0,0276 (4)
H41	0,8506	0,5832	0,4941	0,033*
C38	0,81555 (17)	0,32566 (17)	0,38369 (9)	0,0230 (3)
H38	0,8077	0,2603	0,3563	0,028*
C36	0,42948 (19)	0,16467 (18)	0,40257 (9)	0,0265 (4)
H36	0,4587	0,0864	0,4267	0,032*
C42	0,75850 (17)	0,44283 (16)	0,48762 (9)	0,0234 (3)
H42	0,7115	0,4568	0,5289	0,028*
C20	0,25059 (19)	0,4194 (2)	1,01753 (10)	0,0314 (4)
H20	0,2705	0,4915	0,9978	0,038*
C30	0,44097 (18)	0,26253 (18)	0,57909 (9)	0,0261 (4)
H30	0,3853	0,2520	0,5439	0,031*
C2	0,62977 (19)	0,19014 (18)	1,04298 (9)	0,0267 (4)
H2	0,5505	0,1903	1,0663	0,032*
C7	0,41995 (17)	0,44036 (16)	0,87527 (8)	0,0204 (3)
C1	0,62575 (17)	0,23588 (16)	0,97475 (8)	0,0209 (3)
C12	0,29134 (18)	0,48752 (18)	0,84658 (9)	0,0264 (4)
H12	0,2261	0,4443	0,8546	0,032*
C34	0,27761 (18)	0,30538 (19)	0,32215 (9)	0,0285 (4)
H34	0,2043	0,3210	0,2925	0,034*
C24	0,28450 (19)	0,1908 (2)	1,02345 (10)	0,0323 (4)
H24	0,3252	0,1194	1,0072	0,039*

C33	0,34187 (19)	0,39935 (18)	0,33055 (9)	0,0288 (4)
H33	0,3123	0,4777	0,3065	0,035*
C45	0,9053 (2)	-0,11869 (19)	0,52734 (12)	0,0382 (5)
H45	0,9497	-0,1597	0,5668	0,046*
C15	0,3336 (2)	0,05579 (19)	0,79058 (10)	0,0302 (4)
H15	0,2529	0,0507	0,7718	0,036*
C28	0,4759 (2)	0,29472 (19)	0,69759 (9)	0,0310 (4)
H28	0,4420	0,3080	0,7419	0,037*
C8	0,51885 (18)	0,50288 (17)	0,86287 (9)	0,0249 (4)
H8	0,6042	0,4707	0,8820	0,030*
C35	0,32113 (19)	0,1885 (2)	0,35756 (9)	0,0302 (4)
H35	0,2775	0,1256	0,3515	0,036*
C5	0,86669 (19)	0,19129 (19)	0,97374 (10)	0,0310 (4)
H5	0,9463	0,1920	0,9510	0,037*
C14	0,33314 (18)	0,14399 (18)	0,83986 (9)	0,0266 (4)
H14	0,2523	0,1979	0,8546	0,032*
C27	0,6086 (2)	0,29001 (17)	0,68480 (9)	0,0275 (4)
H27	0,6642	0,2979	0,7206	0,033*
C40	0,90854 (18)	0,49986 (18)	0,40432 (10)	0,0293 (4)
H40	0,9631	0,5516	0,3904	0,035*
C6	0,74452 (18)	0,23642 (17)	0,93968 (9)	0,0250 (4)
H6	0,7418	0,2656	0,8941	0,030*
C48	0,7737 (2)	0,00125 (18)	0,40856 (10)	0,0296 (4)
H48	0,7296	0,0415	0,3689	0,036*
C9	0,4885 (2)	0,61392 (19)	0,82127 (10)	0,0320 (4)
H9	0,5538	0,6567	0,8124	0,038*
C16	0,4546 (2)	-0,02468 (18)	0,76935 (10)	0,0309 (4)
H16	0,4545	-0,0836	0,7363	0,037*
C17	0,5758 (2)	-0,01827 (18)	0,79639 (10)	0,0313 (4)
H17	0,6563	-0,0730	0,7819	0,038*
C18	0,57673 (19)	0,06996 (17)	0,84526 (9)	0,0266 (4)
H18	0,6578	0,0755	0,8633	0,032*
C32	0,45163 (17)	0,37669 (17)	0,37477 (9)	0,0230 (3)
H32	0,4959	0,4393	0,3802	0,028*
C39	0,89539 (18)	0,40422 (18)	0,36277 (9)	0,0268 (4)
H39	0,9402	0,3926	0,3208	0,032*
C29	0,3920 (2)	0,2800 (2)	0,64546 (10)	0,0325 (4)
H29	0,3031	0,2819	0,6551	0,039*
C3	0,7534 (2)	0,1443 (2)	1,07577 (10)	0,0319 (4)
H3B	0,7571	0,1126	1,1211	0,038*
C4	0,8705 (2)	0,1447 (2)	1,04136 (10)	0,0326 (4)
H4	0,9529	0,1141	1,0638	0,039*
C23	0,1919 (2)	0,2048 (2)	1,07708 (11)	0,0416 (5)
H23	0,1719	0,1333	1,0975	0,050*
C10	0,3609 (2)	0,66172 (19)	0,79317 (10)	0,0337 (4)
H10	0,3414	0,7363	0,7654	0,040*
C22	0,1302 (2)	0,3238 (3)	1,10029 (11)	0,0441 (6)
H22	0,0690	0,3321	1,1364	0,053*
C21	0,1579 (2)	0,4309 (2)	1,07050 (11)	0,0424 (5)
H21	0,1141	0,5112	1,0860	0,051*

C46	0,9277 (2)	-0,17829 (18)	0,46571 (14)	0,0407 (5)
H46	0,9872	-0,2594	0,4639	0,049*
C11	0,2629 (2)	0,59960 (19)	0,80574 (10)	0,0316 (4)
H11	0,1774	0,6328	0,7869	0,038*
C47	0,8626 (2)	-0,11964 (19)	0,40671 (12)	0,0386 (5)
H47	0,8788	-0,1609	0,3654	0,046*

Tab. 28. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **AsPh4S**:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
As1	0,01741 (9)	0,02213 (9)	0,01633 (9)	-0,00102 (6)	-0,00098 (6)	-0,00561 (7)
As2	0,01754 (9)	0,01686 (9)	0,01521 (8)	-0,00052 (6)	-0,00204 (6)	-0,00375 (6)
S2	0,0212 (2)	0,0251 (2)	0,0255 (2)	-0,00246 (16)	-0,00301 (16)	-0,00741 (17)
S1	0,0232 (2)	0,0252 (2)	0,0242 (2)	-0,00219 (16)	0,00107 (16)	-0,00654 (17)
O5	0,0209 (6)	0,0307 (7)	0,0404 (8)	-0,0036 (6)	-0,0017 (5)	-0,0059 (5)
O6	0,0455 (8)	0,0339 (7)	0,0225 (6)	-0,0033 (5)	0,0043 (6)	-0,0116 (6)
O1	0,0268 (7)	0,0360 (7)	0,0271 (7)	-0,0050 (6)	0,0024 (5)	0,0023 (6)
O8	0,0372 (8)	0,0359 (8)	0,0496 (9)	-0,0051 (7)	-0,0032 (7)	-0,0206 (7)
O2	0,0402 (8)	0,0415 (8)	0,0242 (7)	-0,0085 (6)	0,0046 (6)	-0,0030 (7)
C43	0,0199 (8)	0,0171 (8)	0,0268 (9)	0,0004 (6)	0,0012 (7)	-0,0054 (6)
O7	0,0388 (8)	0,0414 (8)	0,0295 (7)	0,0048 (6)	-0,0140 (6)	-0,0054 (7)
O4	0,0545 (10)	0,0510 (10)	0,0569 (10)	0,0023 (8)	-0,0004 (8)	-0,0351 (8)
C31	0,0172 (8)	0,0237 (8)	0,0157 (7)	-0,0020 (6)	-0,0015 (6)	-0,0051 (6)
C25	0,0219 (8)	0,0200 (8)	0,0157 (7)	0,0000 (6)	-0,0004 (6)	-0,0038 (7)
C19	0,0188 (8)	0,0348 (9)	0,0188 (8)	-0,0005 (7)	-0,0020 (6)	-0,0089 (7)
C13	0,0240 (9)	0,0215 (8)	0,0200 (8)	-0,0003 (6)	-0,0029 (6)	-0,0083 (7)
C44	0,0232 (9)	0,0240 (9)	0,0334 (10)	0,0056 (7)	-0,0033 (7)	-0,0057 (7)
O3	0,0278 (7)	0,0330 (7)	0,0370 (8)	-0,0002 (6)	-0,0082 (6)	-0,0069 (6)
C26	0,0246 (9)	0,0258 (9)	0,0203 (8)	-0,0001 (7)	-0,0033 (7)	-0,0082 (7)
C37	0,0174 (8)	0,0183 (8)	0,0200 (8)	0,0009 (6)	-0,0027 (6)	-0,0046 (6)
C41	0,0288 (9)	0,0225 (9)	0,0326 (10)	-0,0014 (7)	-0,0061 (8)	-0,0086 (7)
C38	0,0221 (8)	0,0252 (9)	0,0214 (8)	-0,0014 (7)	-0,0026 (7)	-0,0059 (7)
C36	0,0306 (10)	0,0284 (9)	0,0236 (9)	0,0015 (7)	-0,0034 (7)	-0,0137 (8)
C42	0,0233 (9)	0,0217 (8)	0,0243 (8)	-0,0016 (7)	-0,0017 (7)	-0,0046 (7)
C20	0,0304 (10)	0,0406 (11)	0,0266 (9)	-0,0106 (8)	0,0049 (8)	-0,0145 (9)
C30	0,0228 (9)	0,0335 (10)	0,0217 (8)	0,0007 (7)	-0,0027 (7)	-0,0071 (8)
C2	0,0265 (9)	0,0357 (10)	0,0195 (8)	0,0003 (7)	-0,0012 (7)	-0,0112 (8)
C7	0,0230 (8)	0,0211 (8)	0,0165 (7)	-0,0019 (6)	-0,0003 (6)	-0,0051 (7)
C1	0,0206 (8)	0,0230 (8)	0,0191 (8)	-0,0009 (6)	-0,0035 (6)	-0,0060 (7)
C12	0,0245 (9)	0,0294 (9)	0,0250 (9)	-0,0009 (7)	-0,0025 (7)	-0,0067 (7)
C34	0,0195 (8)	0,0435 (11)	0,0226 (9)	-0,0062 (8)	-0,0040 (7)	-0,0078 (8)
C24	0,0220 (9)	0,0386 (11)	0,0348 (10)	0,0093 (8)	-0,0013 (8)	-0,0074 (8)
C33	0,0265 (9)	0,0296 (9)	0,0267 (9)	-0,0007 (7)	-0,0073 (7)	-0,0015 (8)
C45	0,0246 (10)	0,0263 (10)	0,0596 (14)	0,0145 (9)	-0,0051 (9)	-0,0028 (8)
C15	0,0295 (10)	0,0374 (10)	0,0289 (9)	-0,0032 (8)	-0,0029 (8)	-0,0177 (8)
C28	0,0386 (11)	0,0345 (10)	0,0169 (8)	0,0009 (7)	0,0029 (7)	-0,0056 (9)
C8	0,0236 (9)	0,0251 (9)	0,0254 (9)	-0,0021 (7)	0,0001 (7)	-0,0052 (7)
C35	0,0305 (10)	0,0413 (11)	0,0253 (9)	-0,0056 (8)	-0,0008 (7)	-0,0200 (9)
C5	0,0209 (9)	0,0403 (11)	0,0308 (10)	0,0008 (8)	-0,0001 (7)	-0,0071 (8)
C14	0,0235 (9)	0,0310 (9)	0,0275 (9)	-0,0034 (7)	-0,0005 (7)	-0,0107 (8)
C27	0,0361 (10)	0,0281 (9)	0,0186 (8)	0,0009 (7)	-0,0057 (7)	-0,0092 (8)

C40	0,0225 (9)	0,0296 (9)	0,0380 (10)	0,0062 (8)	-0,0044 (8)	-0,0119 (8)
C6	0,0231 (9)	0,0305 (9)	0,0209 (8)	0,0013 (7)	-0,0012 (7)	-0,0067 (7)
C48	0,0315 (10)	0,0264 (9)	0,0310 (10)	-0,0054 (7)	0,0062 (8)	-0,0075 (8)
C9	0,0347 (10)	0,0289 (10)	0,0335 (10)	0,0010 (8)	0,0048 (8)	-0,0111 (8)
C16	0,0410 (11)	0,0294 (10)	0,0261 (9)	-0,0068 (7)	-0,0018 (8)	-0,0153 (9)
C17	0,0321 (10)	0,0295 (10)	0,0295 (10)	-0,0070 (8)	-0,0005 (8)	-0,0028 (8)
C18	0,0247 (9)	0,0266 (9)	0,0270 (9)	-0,0028 (7)	-0,0058 (7)	-0,0040 (7)
C32	0,0212 (8)	0,0237 (8)	0,0234 (8)	-0,0029 (7)	-0,0034 (7)	-0,0049 (7)
C39	0,0212 (9)	0,0339 (10)	0,0250 (9)	0,0021 (7)	0,0012 (7)	-0,0076 (8)
C29	0,0243 (9)	0,0450 (11)	0,0260 (9)	0,0040 (8)	0,0025 (7)	-0,0070 (8)
C3	0,0333 (10)	0,0412 (11)	0,0214 (9)	0,0047 (8)	-0,0074 (8)	-0,0113 (9)
C4	0,0260 (10)	0,0399 (11)	0,0310 (10)	0,0021 (8)	-0,0112 (8)	-0,0077 (8)
C23	0,0236 (10)	0,0612 (15)	0,0393 (11)	0,0212 (10)	-0,0015 (8)	-0,0144 (10)
C10	0,0429 (12)	0,0265 (9)	0,0272 (9)	0,0052 (7)	-0,0009 (8)	-0,0031 (9)
C22	0,0263 (10)	0,0780 (17)	0,0283 (10)	-0,0005 (10)	0,0062 (8)	-0,0155 (11)
C21	0,0366 (12)	0,0591 (15)	0,0338 (11)	-0,0187 (10)	0,0104 (9)	-0,0147 (11)
C46	0,0204 (9)	0,0171 (9)	0,0829 (17)	-0,0019 (10)	0,0095 (10)	-0,0026 (7)
C11	0,0295 (10)	0,0323 (10)	0,0281 (9)	0,0005 (8)	-0,0071 (8)	-0,0004 (8)
C47	0,0332 (11)	0,0270 (10)	0,0577 (14)	-0,0175 (9)	0,0183 (10)	-0,0100 (9)

#### Geometrické parametry **AsPh4S**

Tab. 29. Meziatomové vzdálenosti [Å]:

As1	-	C19	1,9086 (17)	C44	-	C45	1,386 (3)
As1	-	C13	1,9130 (17)	C44	-	H44	0,9298
As1	-	C7	1,9135 (17)	O3	-	H3A	0,90 (2)
As1	-	C1	1,9149 (16)	C26	-	C27	1,390 (2)
As2	-	C43	1,9075 (16)	C26	-	H26	0,9300
As2	-	C25	1,9108 (16)	C37	-	C42	1,391 (2)
As2	-	C31	1,9114 (16)	C37	-	C38	1,396 (2)
As2	-	C37	1,9148 (16)	C41	-	C40	1,384 (3)
S2	-	O8	1,4331 (14)	C41	-	C42	1,388 (3)
S2	-	O5	1,4396 (13)	C41	-	H41	0,9301
S2	-	O6	1,4844 (13)	C38	-	C39	1,387 (3)
S2	-	O7	1,5585 (14)	C38	-	H38	0,9300
S1	-	O4	1,4273 (15)	C36	-	C35	1,389 (3)
S1	-	O1	1,4454 (13)	C36	-	H36	0,9300
S1	-	O2	1,4846 (14)	C42	-	H42	0,9300
S1	-	O3	1,5575 (14)	C20	-	C21	1,385 (3)
C43	-	C44	1,387 (2)	C20	-	H20	0,9300
C43	-	C48	1,391 (2)	C30	-	C29	1,384 (3)
O7	-	H7	0,78 (3)	C30	-	H30	0,9300
C31	-	C32	1,391 (2)	C2	-	C3	1,388 (3)
C31	-	C36	1,393 (2)	C2	-	C1	1,394 (2)
C25	-	C30	1,394 (2)	C2	-	H2	0,9300
C25	-	C26	1,396 (2)	C7	-	C8	1,387 (2)
C19	-	C24	1,389 (3)	C7	-	C12	1,399 (2)
C19	-	C20	1,394 (3)	C1	-	C6	1,397 (2)
C13	-	C14	1,391 (2)	C12	-	C11	1,389 (3)
C13	-	C18	1,393 (2)	C12	-	H12	0,9300
				C34	-	C33	1,381 (3)

C34	-	C35	1,383 (3)	C47	-	H47	0,9300		
C34	-	H34	0,9300						
C24	-	C23	1,392 (3)	Tab. 30. Valenční úhly [°]:					
C24	-	H24	0,9299	C19	-	As1	-	C13	110,61 (8)
C33	-	C32	1,391 (2)	C19	-	As1	-	C7	107,28 (7)
C33	-	H33	0,9300	C13	-	As1	-	C7	107,88 (7)
C45	-	C46	1,378 (3)	C19	-	As1	-	C1	109,27 (7)
C45	-	H45	0,9300	C13	-	As1	-	C1	107,62 (7)
C15	-	C16	1,386 (3)	C7	-	As1	-	C1	114,19 (7)
C15	-	C14	1,389 (3)	C43	-	As2	-	C25	108,31 (7)
C15	-	H15	0,9300	C43	-	As2	-	C31	109,94 (7)
C28	-	C27	1,376 (3)	C25	-	As2	-	C31	110,10 (7)
C28	-	C29	1,385 (3)	C43	-	As2	-	C37	108,61 (7)
C28	-	H28	0,9300	C25	-	As2	-	C37	111,65 (7)
C8	-	C9	1,388 (3)	C31	-	As2	-	C37	108,22 (7)
C8	-	H8	0,9299	O8	-	S2	-	O5	114,44 (9)
C35	-	H35	0,9300	O8	-	S2	-	O6	111,58 (9)
C5	-	C4	1,385 (3)	O5	-	S2	-	O6	111,21 (8)
C5	-	C6	1,386 (2)	O8	-	S2	-	O7	105,73 (9)
C5	-	H5	0,9299	O5	-	S2	-	O7	108,22 (9)
C14	-	H14	0,9300	O6	-	S2	-	O7	105,01 (8)
C27	-	H27	0,9300	O4	-	S1	-	O1	114,44 (10)
C40	-	C39	1,385 (3)	O4	-	S1	-	O2	112,77 (10)
C40	-	H40	0,9300	O1	-	S1	-	O2	110,19 (8)
C6	-	H6	0,9300	O4	-	S1	-	O3	105,76 (9)
C48	-	C47	1,386 (3)	O1	-	S1	-	O3	107,29 (8)
C48	-	H48	0,9300	O2	-	S1	-	O3	105,77 (8)
C9	-	C10	1,385 (3)	C44	-	C43	-	C48	121,20 (17)
C9	-	H9	0,9301	C44	-	C43	-	As2	118,74 (13)
C16	-	C17	1,383 (3)	C48	-	C43	-	As2	119,86 (13)
C16	-	H16	0,9300	S2	-	O7	-	H7	110,8 (19)
C17	-	C18	1,386 (3)	C32	-	C31	-	C36	120,77 (15)
C17	-	H17	0,9300	C32	-	C31	-	As2	118,66 (12)
C18	-	H18	0,9300	C36	-	C31	-	As2	120,56 (13)
C32	-	H32	0,9301	C30	-	C25	-	C26	120,65 (15)
C39	-	H39	0,9300	C30	-	C25	-	As2	118,68 (12)
C29	-	H29	0,9300	C26	-	C25	-	As2	120,60 (13)
C3	-	C4	1,376 (3)	C24	-	C19	-	C20	120,55 (17)
C3	-	H3B	0,9300	C24	-	C19	-	As1	120,45 (14)
C4	-	H4	0,9299	C20	-	C19	-	As1	118,75 (14)
C23	-	C22	1,374 (4)	C14	-	C13	-	C18	120,95 (16)
C23	-	H23	0,9300	C14	-	C13	-	As1	118,99 (13)
C10	-	C11	1,376 (3)	C18	-	C13	-	As1	119,80 (13)
C10	-	H10	0,9299	C45	-	C44	-	C43	118,92 (19)
C22	-	C21	1,377 (3)	C45	-	C44	-	H44	120,5
C22	-	H22	0,9300	C43	-	C44	-	H44	120,6
C21	-	H21	0,9300	S1	-	O3	-	H3A	109,6 (15)
C46	-	C47	1,376 (3)	C27	-	C26	-	C25	119,11 (17)
C46	-	H46	0,9300	C27	-	C26	-	H26	120,4
C11	-	H11	0,9300	C25	-	C26	-	H26	120,5

C42	-	C37	-	C38	120,74 (16)	C29	-	C28	-	H28	119,4
C42	-	C37	-	As2	121,41 (13)	C7	-	C8	-	C9	118,94 (17)
C38	-	C37	-	As2	117,83 (12)	C7	-	C8	-	H8	120,5
C40	-	C41	-	C42	120,33 (17)	C9	-	C8	-	H8	120,6
C40	-	C41	-	H41	119,8	C34	-	C35	-	C36	120,27 (17)
C42	-	C41	-	H41	119,9	C34	-	C35	-	H35	120,0
C39	-	C38	-	C37	119,31 (16)	C36	-	C35	-	H35	119,7
C39	-	C38	-	H38	120,4	C4	-	C5	-	C6	120,20 (18)
C37	-	C38	-	H38	120,3	C4	-	C5	-	H5	120,0
C35	-	C36	-	C31	119,08 (17)	C6	-	C5	-	H5	119,8
C35	-	C36	-	H36	120,5	C15	-	C14	-	C13	119,12 (17)
C31	-	C36	-	H36	120,4	C15	-	C14	-	H14	120,3
C41	-	C42	-	C37	119,12 (17)	C13	-	C14	-	H14	120,5
C41	-	C42	-	H42	120,4	C28	-	C27	-	C26	119,94 (17)
C37	-	C42	-	H42	120,5	C28	-	C27	-	H27	120,0
C21	-	C20	-	C19	119,3 (2)	C26	-	C27	-	H27	120,1
C21	-	C20	-	H20	120,3	C41	-	C40	-	C39	120,40 (17)
C19	-	C20	-	H20	120,3	C41	-	C40	-	H40	119,8
C29	-	C30	-	C25	119,37 (17)	C39	-	C40	-	H40	119,8
C29	-	C30	-	H30	120,3	C5	-	C6	-	C1	119,12 (16)
C25	-	C30	-	H30	120,4	C5	-	C6	-	H6	120,4
C3	-	C2	-	C1	119,26 (17)	C1	-	C6	-	H6	120,5
C3	-	C2	-	H2	120,3	C47	-	C48	-	C43	118,82 (19)
C1	-	C2	-	H2	120,4	C47	-	C48	-	H48	120,6
C8	-	C7	-	C12	121,04 (16)	C43	-	C48	-	H48	120,6
C8	-	C7	-	As1	121,73 (13)	C10	-	C9	-	C8	120,29 (18)
C12	-	C7	-	As1	117,16 (13)	C10	-	C9	-	H9	119,8
C2	-	C1	-	C6	120,56 (16)	C8	-	C9	-	H9	119,9
C2	-	C1	-	As1	118,12 (13)	C17	-	C16	-	C15	120,93 (17)
C6	-	C1	-	As1	121,06 (12)	C17	-	C16	-	H16	119,5
C11	-	C12	-	C7	118,94 (17)	C15	-	C16	-	H16	119,6
C11	-	C12	-	H12	120,6	C16	-	C17	-	C18	119,77 (18)
C7	-	C12	-	H12	120,4	C16	-	C17	-	H17	120,2
C33	-	C34	-	C35	120,54 (17)	C18	-	C17	-	H17	120,1
C33	-	C34	-	H34	119,7	C17	-	C18	-	C13	119,37 (17)
C35	-	C34	-	H34	119,8	C17	-	C18	-	H18	120,3
C19	-	C24	-	C23	119,0 (2)	C13	-	C18	-	H18	120,3
C19	-	C24	-	H24	120,6	C31	-	C32	-	C33	119,32 (16)
C23	-	C24	-	H24	120,4	C31	-	C32	-	H32	120,3
C34	-	C33	-	C32	120,91 (17)	C33	-	C32	-	H32	120,4
C34	-	C33	-	H33	120,1	C40	-	C39	-	C38	120,07 (17)
C32	-	C33	-	H33	119,9	C40	-	C39	-	H39	120,0
C46	-	C45	-	C44	120,1 (2)	C38	-	C39	-	H39	119,9
C46	-	C45	-	H45	119,9	C30	-	C29	-	C28	119,84 (18)
C44	-	C45	-	H45	120,1	C30	-	C29	-	H29	120,2
C16	-	C15	-	C14	119,85 (17)	C28	-	C29	-	H29	120,0
C16	-	C15	-	H15	120	C4	-	C3	-	C2	120,30 (17)
C14	-	C15	-	H15	120,1	C4	-	C3	-	H3B	119,9
C27	-	C28	-	C29	121,06 (17)	C2	-	C3	-	H3B	119,8
C27	-	C28	-	H28	119,5	C3	-	C4	-	C5	120,56 (17)

C3	-	C4	-	H4	119,7	C7	-	As1	-	C13	-	C14	-72,23	(15)
C5	-	C4	-	H4	119,7	C1	-	As1	-	C13	-	C14	164,12	(14)
C22	-	C23	-	C24	120,3 (2)	C19	-	As1	-	C13	-	C18	-141,08	(14)
C22	-	C23	-	H23	119,7	C7	-	As1	-	C13	-	C18	101,87	(15)
C24	-	C23	-	H23	120,0	C1	-	As1	-	C13	-	C18	-21,78	(16)
C11	-	C10	-	C9	120,61 (18)	C48	-	C43	-	C44	-	C45	0,0	(3)
C11	-	C10	-	H10	119,7	As2	-	C43	-	C44	-	C45	-174,89	(14)
C9	-	C10	-	H10	119,7	C30	-	C25	-	C26	-	C27	-1,2	(3)
C23	-	C22	-	C21	120,6 (2)	As2	-	C25	-	C26	-	C27	-178,08	(13)
C23	-	C22	-	H22	119,7	C43	-	As2	-	C37	-	C42	-125,45	(14)
C21	-	C22	-	H22	119,7	C25	-	As2	-	C37	-	C42	-6,09	(16)
C22	-	C21	-	C20	120,2 (2)	C31	-	As2	-	C37	-	C42	115,23	(14)
C22	-	C21	-	H21	120,0	C43	-	As2	-	C37	-	C38	53,17	(14)
C20	-	C21	-	H21	119,9	C25	-	As2	-	C37	-	C38	172,53	(12)
C47	-	C46	-	C45	120,86 (18)	C31	-	As2	-	C37	-	C38	-66,15	(14)
C47	-	C46	-	H46	119,5	C42	-	C37	-	C38	-	C39	-0,1	(2)
C45	-	C46	-	H46	119,7	As2	-	C37	-	C38	-	C39	-178,74	(13)
C10	-	C11	-	C12	120,17 (18)	C32	-	C31	-	C36	-	C35	0,1	(3)
C10	-	C11	-	H11	119,9	As2	-	C31	-	C36	-	C35	178,44	(14)
C12	-	C11	-	H11	119,9	C40	-	C41	-	C42	-	C37	1,2	(3)
C46	-	C47	-	C48	120,1 (2)	C38	-	C37	-	C42	-	C41	-1,0	(2)
C46	-	C47	-	H47	120,0	As2	-	C37	-	C42	-	C41	177,54	(13)
C48	-	C47	-	H47	119,9	C24	-	C19	-	C20	-	C21	0,9	(3)

Tab. 31. Torsní úhly [°]:

C25	-	As2	-	C43	-	C44	-27,68	(16)	As1	-	C19	-	C20	-	C21	-173,44	(15)
C31	-	As2	-	C43	-	C44	-148,03	(14)	C26	-	C25	-	C30	-	C29	1,6	(3)
C37	-	As2	-	C43	-	C44	93,74	(15)	As2	-	C25	-	C30	-	C29	178,60	(15)
C25	-	As2	-	C43	-	C48	157,40	(14)	C19	-	As1	-	C7	-	C8	131,54	(14)
C31	-	As2	-	C43	-	C48	37,05	(16)	C13	-	As1	-	C7	-	C8	-109,28	(14)
C37	-	As2	-	C43	-	C48	-81,18	(16)	C1	-	As1	-	C7	-	C8	10,30	(16)
C43	-	As2	-	C31	-	C32	-142,81	(13)	C19	-	As1	-	C7	-	C12	-51,48	(15)
C25	-	As2	-	C31	-	C32	97,93	(14)	C13	-	As1	-	C7	-	C12	67,71	(15)
C37	-	As2	-	C31	-	C32	-24,34	(15)	C1	-	As1	-	C7	-	C12	-172,72	(13)
C43	-	As2	-	C31	-	C36	38,82	(16)	C3	-	C2	-	C1	-	C6	-0,3	(3)
C25	-	As2	-	C31	-	C36	-80,44	(15)	C3	-	C2	-	C1	-	As1	173,84	(14)
C37	-	As2	-	C31	-	C36	157,29	(14)	C19	-	As1	-	C1	-	C2	15,55	(16)
C43	-	As2	-	C25	-	C30	-103,70	(14)	C13	-	As1	-	C1	-	C2	-104,60	(15)
C31	-	As2	-	C25	-	C30	16,55	(16)	C7	-	As1	-	C1	-	C2	135,68	(14)
C37	-	As2	-	C25	-	C30	136,78	(14)	C19	-	As1	-	C1	-	C6	-170,30	(14)
C43	-	As2	-	C25	-	C26	73,26	(15)	C13	-	As1	-	C1	-	C6	69,55	(16)
C31	-	As2	-	C25	-	C26	-166,49	(13)	C7	-	As1	-	C1	-	C6	-50,16	(16)
C37	-	As2	-	C25	-	C26	-46,27	(16)	C8	-	C7	-	C12	-	C11	-0,7	(3)
C13	-	As1	-	C19	-	C24	39,77	(17)	As1	-	C7	-	C12	-	C11	-177,75	(14)
C7	-	As1	-	C19	-	C24	157,19	(14)	C20	-	C19	-	C24	-	C23	-1,5	(3)
C1	-	As1	-	C19	-	C24	-78,53	(16)	As1	-	C19	-	C24	-	C23	172,71	(14)
C13	-	As1	-	C19	-	C20	-145,92	(14)	C35	-	C34	-	C33	-	C32	0,2	(3)
C7	-	As1	-	C19	-	C20	-28,51	(16)	C43	-	C44	-	C45	-	C46	0,1	(3)
C1	-	As1	-	C19	-	C20	95,77	(15)	C12	-	C7	-	C8	-	C9	0,0	(3)
C19	-	As1	-	C13	-	C14	44,81	(16)	As1	-	C7	-	C8	-	C9	176,91	(14)
									C33	-	C34	-	C35	-	C36	0,6	(3)
									C31	-	C36	-	C35	-	C34	-0,8	(3)

C16 - C15 - C14 - C13	0,3 (3)	C34 - C33 - C32 - C31	-0,8 (3)
C18 - C13 - C14 - C15	0,1 (3)	C41 - C40 - C39 - C38	-0,9 (3)
As1 - C13 - C14 - C15	174,16 (14)	C37 - C38 - C39 - C40	1,1 (3)
C29 - C28 - C27 - C26	1,6 (3)	C25 - C30 - C29 - C28	-0,5 (3)
C25 - C26 - C27 - C28	-0,4 (3)	C27 - C28 - C29 - C30	-1,1 (3)
C42 - C41 - C40 - C39	-0,3 (3)	C1 - C2 - C3 - C4	0,4 (3)
C4 - C5 - C6 - C1	0,9 (3)	C2 - C3 - C4 - C5	0,2 (3)
C2 - C1 - C6 - C5	-0,3 (3)	C6 - C5 - C4 - C3	-0,9 (3)
As1 - C1 - C6 - C5	-174,30 (14)	C19 - C24 - C23 - C22	0,8 (3)
C44 - C43 - C48 - C47	0,2 (3)	C8 - C9 - C10 - C11	-0,4 (3)
As2 - C43 - C48 - C47	175,00 (14)	C24 - C23 - C22 - C21	0,6 (3)
C7 - C8 - C9 - C10	0,5 (3)	C23 - C22 - C21 - C20	-1,3 (3)
C14 - C15 - C16 - C17	-0,3 (3)	C19 - C20 - C21 - C22	0,5 (3)
C15 - C16 - C17 - C18	-0,2 (3)	C44 - C45 - C46 - C47	-0,3 (3)
C16 - C17 - C18 - C13	0,6 (3)	C9 - C10 - C11 - C12	-0,3 (3)
C14 - C13 - C18 - C17	-0,6 (3)	C7 - C12 - C11 - C10	0,9 (3)
As1 - C13 - C18 - C17	-174,57 (14)	C45 - C46 - C47 - C48	0,4 (3)
C36 - C31 - C32 - C33	0,7 (3)	C43 - C48 - C47 - C46	-0,4 (3)
As2 - C31 - C32 - C33	-177,70 (13)		

Tab. 32. Vodíkové vazby [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] **AsPh4S**:

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D..A})$	$\angle \text{DHA}$
O7-H7...O2 <sup>i</sup>	0,78 (3)	1,91 (3)	2,692 (2)	177 (3)
O3-H3A...O6 <sup>ii</sup>	0,90 (2)	1,74 (3)	2,634 (2)	170 (2)

Ekvivalentní posice

(i) [  $x, y-1, z$  ]

(ii) [  $x, y+1, z$  ]

**IR (DRIFTS):** 3200 – 2100 (br)  $\nu(\text{OH})$ , 3153 (vw); 3082 (vw)  $\nu(\text{CH})$ ; 3060 (vw)  $\nu(\text{CH})$ ; 1998 (vw) (Ar); 1918 (vw) (Ar); 1837 (vw) (Ar); 1773 (vw) (Ar); 1616 (vw)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1578 (vw)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1476 (w)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1442 (w)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1312 (w); 1239 (w)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1226 (sh)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1192 (w)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1175 (w)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1151 (w); 1081 (m); 1024 (w)  $\nu_1(\text{SO}_4)$ ; 997 (m); 933 (vw); 886 (w); 831 (m); 750 (m)  $\gamma(\text{CH})$ ; 741 (sh); 692 (m)  $\text{rg}(\text{CC})$ ; 621 (sh)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 594 (m)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 583 (m)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 535 (w); 480 (m); 468 (s)  $\text{rg}(\text{CC})$ ; 451 (w); 433 (w).

**Raman:** 3150 (vw); 3068 (m)  $\nu(\text{CH})$ ; 3060 (m)  $\nu(\text{CH})$ ; 3026 (vw); 3004 (vw); 2950 (vw); 2562 (vw); 1578 (m)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1484 (vw)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1476 (sh)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1440 (vw)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1391 (w); 1342 (vw); 1314 (vw); 1283 (vw); 1185 (w)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1166 (w)  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ; 1082 (w); 1025 (m)  $\nu_1(\text{SO}_4)$ ; 1002 (s)  $\delta(\text{CH})$ ; 931 (vw); 859 (vw); 829 (vw); 756 (vw); 694 (vw); 681 (vw); 670 (m); 613 (vw); 583 (vw)  $\nu_4(\text{SO}_4)$ ; 570 (vw); 425 (vw); 414 (vw).

### Hydrogensíran dicyklohexylamonium (DCHS)

Dicyklohexylamin (5,90 g, 32,5 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (80 ml) a za magnetického míchání se přidala  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (106 ml o  $c_M = 0,308 \text{ mol/l}$ ) v molárním poměru 1 : 1. Volnou krystalizací vznikaly vhodné monokrystaly pro rtg měření (odseparovány) a dále narůstaly i značně velké dokonalé monokrystaly. Produkt byl zachycen na fritě S2 a promyt



vodou. Látka byla sušena v exsikatoru nad KOH. Postupně se získaly dvě frakce krystalického produktu, z nichž druhá byla rekrystalována z vody a po srovnání IR spekter spojena s první.

**Elementární analysa.**  $C_{12}H_{25}NO_4S$  (279,40) spočteno: 51,59 % C, 9,02 % H, 5,01 % N; nalezeno 53,00 % C, 9,12 % H, 4,98 % N.

## Rentgenová difrakce DCHS

### Krystalografická data

$C_{12}H_{25}NO_4S$	$Z = 2$
$M_r = 279,40$	$F_{000} = 304$
Trojklonná, $P\bar{1}$ (No. 2)	$D_x = 1,318 \text{ gcm}^{-3}$
Hallův symbol: -P 1	Mo $K\alpha$
$a = 9,2110 (2) \text{ \AA}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
$b = 9,4700 (2) \text{ \AA}$	Mřížkové parametry z 8950 reflexí
$c = 9,9450 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 1,00^\circ - 27,48^\circ$
$\alpha = 79,7600 (13)^\circ$	$\mu = 0,237 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 62,6680 (14)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$\gamma = 65,9600 (13)^\circ$	bezbarvé prisma
$V = 703,75 (3) \text{ \AA}^3$	$0,2 \times 0,38 \times 0,55 \text{ mm}$

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD	1399 reflexí s $I > 2\sigma(I)$
Zdroj záření: rentgenová lampa	$R_{int} = 0,0118$
Monochromátor: grafit	$\theta_{min} = 1,00^\circ$
$T = 150 \text{ K}$	$\theta_{max} = 27,48^\circ$
$\varphi$ a $\omega$ scany	$h = -11 \rightarrow 11$
Korekce na absorpci: nebyla provedena	$k = -12 \rightarrow 12$
5980 naměřených reflexí	$l = -12 \rightarrow 12$
3202 nezávislých reflexí	

### Upřesnění

Upřesnění založeno na $F^2$	H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny
Metoda nejmenších čtverců	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0353P)^2 + 0,317P]^{-1}$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0326$	kde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,0849$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$
$S = 1,082$	$\Delta\rho_{max} = 0,309 \text{ eA}^{-3}$
	$\Delta\rho_{min} = -0,390 \text{ eA}^{-3}$

3202 reflexí

173 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře  
nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční  
Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze  
sousedních atomů a diferenční Fourierova  
mapa

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick,  
1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$   
Extinkční koeficient: 0,022 (10)

Tab. 33. Frakční souřadnice atomů a isotropaní či ekvivalentní isotropaní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

**DCHS:**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
S1	0,29067 (4)	0,21619 (3)	0,53398 (4)	0,02319 (12)
N1	0,83742 (13)	0,36058 (11)	0,46528 (11)	0,0176 (2)
H1A	0,926 (2)	0,3465 (17)	0,4823 (17)	0,021*
H1B	0,786 (2)	0,4609 (19)	0,4529 (17)	0,021*
O1	0,34045 (12)	0,31932 (10)	0,58016 (11)	0,0257 (2)
O2	0,42966 (15)	0,15819 (13)	0,37119 (12)	0,0345 (3)
H2A	0,508 (3)	0,090 (2)	0,376 (2)	0,041*
O3	0,29084 (15)	0,07979 (11)	0,62927 (13)	0,0404 (3)
O4	0,12708 (15)	0,29770 (15)	0,52132 (17)	0,0546 (4)
C3	0,64274 (17)	0,08872 (14)	0,76507 (13)	0,0217 (3)
H3A	0,5274	0,1258	0,7583	0,026*
H3B	0,6888	-0,0198	0,7707	0,026*
C1	0,70765 (15)	0,31087 (12)	0,60523 (13)	0,0168 (2)
H1C	0,5994	0,3471	0,5935	0,020*
C2	0,77324 (16)	0,13549 (13)	0,62006 (13)	0,0196 (2)
H2A	0,8840	0,1030	0,6221	0,024*
H2B	0,7966	0,0869	0,5280	0,024*
C9	1,09785 (17)	0,26933 (16)	0,03996 (15)	0,0293 (3)
H9A	1,1777	0,1591	0,0460	0,035*
H9B	1,1684	0,3243	-0,0384	0,035*
C12	0,75133 (16)	0,29793 (15)	0,28626 (14)	0,0231 (3)
H12A	0,6756	0,2571	0,3605	0,028*
H12B	0,6817	0,4109	0,2780	0,028*
C6	0,67655 (18)	0,38865 (14)	0,74314 (14)	0,0239 (3)
H6A	0,7875	0,3609	0,7427	0,029*
H6B	0,6378	0,4978	0,7274	0,029*
C4	0,6134 (2)	0,16300 (15)	0,90331 (15)	0,0282 (3)
H4A	0,7199	0,1255	0,9128	0,034*
H4B	0,5182	0,1336	0,9993	0,034*
C7	0,90336 (15)	0,28116 (13)	0,31845 (13)	0,0182 (2)
H7	0,9747	0,1648	0,3254	0,022*
C8	1,02963 (16)	0,34815 (15)	0,19061 (15)	0,0247 (3)
H8A	1,1224	0,3365	0,2140	0,030*
H8B	0,9676	0,4653	0,1847	0,030*

C10	0,94835 (19)	0,27785 (16)	0,00667 (15)	0,0294 (3)
H10A	0,8871	0,3881	-0,0125	0,035*
H10B	1,0190	0,2150	-0,0970	0,035*
C11	0,8212 (2)	0,21494 (17)	0,13798 (15)	0,0305 (3)
H11A	0,7232	0,2241	0,1175	0,037*
H11B	0,8854	0,1083	0,1483	0,037*
C5	0,5500 (2)	0,33819 (15)	0,88834 (15)	0,0314 (3)
H5A	0,4337	0,3757	0,8824	0,038*
H5B	0,5395	0,3810	0,9767	0,038*

Tab. 34. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **DCHS**:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S1	0,01891 (17)	0,01822 (17)	0,0373 (2)	-0,00020 (12)	-0,01546 (13)	-0,00730 (12)
N1	0,0169 (5)	0,0154 (5)	0,0245 (5)	0,0020 (4)	-0,0120 (4)	-0,0071 (4)
O1	0,0276 (5)	0,0202 (4)	0,0353 (5)	-0,0018 (4)	-0,0168 (4)	-0,0098 (4)
O2	0,0427 (6)	0,0321 (5)	0,0317 (5)	-0,0036 (4)	-0,0159 (5)	-0,0151 (5)
O3	0,0402 (6)	0,0224 (5)	0,0437 (6)	0,0047 (4)	-0,0041 (5)	-0,0159 (4)
O4	0,0321 (6)	0,0556 (8)	0,0903 (10)	-0,0053 (7)	-0,0422 (7)	-0,0087 (5)
C3	0,0282 (6)	0,0180 (5)	0,0213 (6)	0,0016 (4)	-0,0109 (5)	-0,0112 (5)
C1	0,0162 (5)	0,0152 (5)	0,0202 (5)	0,0003 (4)	-0,0093 (4)	-0,0054 (4)
C2	0,0217 (6)	0,0144 (5)	0,0223 (6)	-0,0006 (4)	-0,0092 (5)	-0,0063 (4)
C9	0,0234 (6)	0,0278 (6)	0,0251 (6)	0,0053 (5)	-0,0043 (5)	-0,0079 (5)
C12	0,0226 (6)	0,0310 (6)	0,0199 (6)	0,0009 (5)	-0,0083 (5)	-0,0152 (5)
C6	0,0341 (7)	0,0170 (5)	0,0259 (6)	-0,0012 (4)	-0,0160 (5)	-0,0102 (5)
C4	0,0435 (8)	0,0225 (6)	0,0219 (6)	0,0023 (5)	-0,0155 (6)	-0,0146 (6)
C7	0,0173 (5)	0,0157 (5)	0,0205 (5)	0,0016 (4)	-0,0077 (4)	-0,0062 (4)
C8	0,0202 (6)	0,0257 (6)	0,0278 (6)	0,0064 (5)	-0,0091 (5)	-0,0121 (5)
C10	0,0339 (7)	0,0308 (7)	0,0204 (6)	0,0036 (5)	-0,0085 (5)	-0,0140 (6)
C11	0,0404 (8)	0,0375 (7)	0,0210 (6)	0,0010 (5)	-0,0111 (6)	-0,0242 (6)
C5	0,0465 (8)	0,0215 (6)	0,0215 (6)	-0,0035 (5)	-0,0106 (6)	-0,0114 (6)

### Geometrické parametry **DCHS**

Tab. 35. Meziatomové vzdálenosti [ $\text{\AA}$ ]:

S1	-	O4	1,4402 (11)	C1	-	H1C	0,9689
S1	-	O1	1,4466 (9)	C2	-	H2A	0,9471
S1	-	O3	1,4598 (10)	C2	-	H2B	0,9922
S1	-	O2	1,5497 (11)	C9	-	C10	1,527 (2)
N1	-	C7	1,5069 (15)	C9	-	C8	1,5321 (19)
N1	-	C1	1,5117 (14)	C9	-	H9A	1,0135
N1	-	H1A	0,864 (16)	C9	-	H9B	0,9834
N1	-	H1B	0,887 (16)	C12	-	C7	1,5170 (16)
O2	-	H2A	0,77 (2)	C12	-	C11	1,5279 (17)
C3	-	C4	1,5184 (17)	C12	-	H12A	0,9087
C3	-	C2	1,5282 (16)	C12	-	H12B	1,0105
C3	-	H3A	1,0055	C6	-	C5	1,5282 (19)
C3	-	H3B	0,9409	C6	-	H6A	0,9442
C1	-	C2	1,5240 (15)	C6	-	H6B	0,9561
C1	-	C6	1,5271 (16)	C4	-	C5	1,5226 (18)
				C4	-	H4A	0,9414
				C4	-	H4B	1,0460

C7	-	C8	1,5258 (16)	C7	-	C12	-	C11	109,98 (11)
C7	-	H7	1,0366	C7	-	C12	-	H12A	112,4
C8	-	H8A	0,9458	C11	-	C12	-	H12A	107,8
C8	-	H8B	1,0259	C7	-	C12	-	H12B	110,1
C10	-	C11	1,5226 (18)	C11	-	C12	-	H12B	109,1
C10	-	H10A	0,9964	H12A	-	C12	-	H12B	107,4
C10	-	H10B	1,0615	C1	-	C6	-	C5	110,49 (10)
C11	-	H11A	0,9814	C1	-	C6	-	H6A	107,1
C11	-	H11B	0,9555	C5	-	C6	-	H6A	111,7
C5	-	H5A	1,0084	C1	-	C6	-	H6B	107,9
C5	-	H5B	0,9812	C5	-	C6	-	H6B	114,2

Tab. 36. Valenční úhly [°]:

O4	-	S1	-	O1	111,20 (7)	C3	-	C4	-	C5	110,42 (10)
O4	-	S1	-	O3	113,02 (8)	C3	-	C4	-	H4A	109,1
O1	-	S1	-	O3	112,48 (6)	C5	-	C4	-	H4A	109,7
O4	-	S1	-	O2	104,88 (8)	C3	-	C4	-	H4B	108,8
O1	-	S1	-	O2	107,73 (6)	C5	-	C4	-	H4B	109,2
O3	-	S1	-	O2	107,01 (6)	H4A	-	C4	-	H4B	109,5
C7	-	N1	-	C1	116,85 (9)	N1	-	C7	-	C12	110,94 (9)
C7	-	N1	-	H1A	109,0 (10)	N1	-	C7	-	C8	109,23 (9)
C1	-	N1	-	H1A	107,3 (10)	C12	-	C7	-	C8	111,09 (10)
C7	-	N1	-	H1B	106,9 (10)	N1	-	C7	-	H7	109,0
C1	-	N1	-	H1B	107,9 (10)	C12	-	C7	-	H7	109,4
H1A	-	N1	-	H1B	108,7 (14)	C8	-	C7	-	H7	107,1
S1	-	O2	-	H2A	108,4 (15)	C7	-	C8	-	C9	110,11 (10)
C4	-	C3	-	C2	111,08 (10)	C7	-	C8	-	H8A	109,2
C4	-	C3	-	H3A	108,6	C9	-	C8	-	H8A	111,9
C2	-	C3	-	H3A	107,9	C7	-	C8	-	H8B	110,1
C4	-	C3	-	H3B	110,9	C9	-	C8	-	H8B	110,6
C2	-	C3	-	H3B	107,6	H8A	-	C8	-	H8B	104,9
H3A	-	C3	-	H3B	110,7	C11	-	C10	-	C9	111,02 (11)
N1	-	C1	-	C2	111,38 (9)	C11	-	C10	-	H10A	111,0
N1	-	C1	-	C6	108,50 (9)	C9	-	C10	-	H10A	107,7
C2	-	C1	-	C6	111,25 (9)	C11	-	C10	-	H10B	116,1
N1	-	C1	-	H1C	106,4	C9	-	C10	-	H10B	101,6
C2	-	C1	-	H1C	109,3	H10A	-	C10	-	H10B	108,7
C6	-	C1	-	H1C	109,9	C10	-	C11	-	C12	111,17 (11)
C1	-	C2	-	C3	110,29 (9)	C10	-	C11	-	H11A	110,7
C1	-	C2	-	H2A	107,1	C12	-	C11	-	H11A	110,2
C3	-	C2	-	H2A	110,7	C10	-	C11	-	H11B	107,4
C1	-	C2	-	H2B	110,1	C12	-	C11	-	H11B	107,9
C3	-	C2	-	H2B	112,8	H11A	-	C11	-	H11B	109,3
H2A	-	C2	-	H2B	105,7	C4	-	C5	-	C6	111,95 (11)
C10	-	C9	-	C8	112,20 (11)	C4	-	C5	-	H5A	108,1
C10	-	C9	-	H9A	112,6	C6	-	C5	-	H5A	107,0
C8	-	C9	-	H9A	106,5	C4	-	C5	-	H5B	107,7
C10	-	C9	-	H9B	110,0	C6	-	C5	-	H5B	109,9
C8	-	C9	-	H9B	106,0	H5A	-	C5	-	H5B	112,2
H9A	-	C9	-	H9B	109,2						

Tab. 37. Torsní úhly [°]:

C7 - N1 - C1 - C2	49,85 (13)
C7 - N1 - C1 - C6	172,63 (9)
N1 - C1 - C2 - C3	178,07 (9)
C6 - C1 - C2 - C3	56,88 (13)
C4 - C3 - C2 - C1	-57,58 (13)
N1 - C1 - C6 - C5	-178,35 (10)
C2 - C1 - C6 - C5	-55,50 (13)
C2 - C3 - C4 - C5	56,82 (15)
C1 - N1 - C7 - C12	56,24 (12)
C1 - N1 - C7 - C8	179,04 (9)

C11 - C12 - C7 - N1	-179,32 (10)
C11 - C12 - C7 - C8	58,96 (13)
N1 - C7 - C8 - C9	-179,80 (9)
C12 - C7 - C8 - C9	-57,09 (13)
C10 - C9 - C8 - C7	54,42 (14)
C8 - C9 - C10 - C11	-53,74 (15)
C9 - C10 - C11 - C12	55,10 (16)
C7 - C12 - C11 - C10	-57,78 (15)
C3 - C4 - C5 - C6	-55,80 (16)
C1 - C6 - C5 - C4	55,06 (15)

Tab. 38. Vodíkové vazby [Å, °] **DCHS**:

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D..A)	<DHA
N1-H1A...O4 <sup>i</sup>	0,864 (16)	1,919 (17)	2,7815 (15)	175,4 (14)
N1-H1B...O1	0,887 (16)	1,982 (16)	2,8678 (13)	175,6 (14)
O2-H2A...O3 <sup>ii</sup>	0,77 (2)	1,88 (2)	2,6406 (16)	175 (2)

Ekvivalentní posice

(i) [-x, 1-y, 1-z]

(ii) [-x+1, -y, -z+1]

**IR (DRIFTS):** 3300 – 2200 (br)  $\nu$ (OH); 2940 (s)  $\nu$ (CH); 2931 (sh)  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 2855 (s)  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 2836 (sh); 2808 (s)  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 2758 (m)  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 2725 (w)  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 2694 (w); 2655 (vw); 2630 (vw)  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 2596 (vw); 2549 (vw); 2520 (w)  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 2496 (w); 2421 (w)  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 2356 (vw); 2164 (vw); 2055 (vw); 1935 (vw); 1598 (vw); 1578 (vw)  $\delta$ (NH<sup>+</sup>); 1460 (m)  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 1445 (sh)  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 1386 (w); 1347 (sh); 1313 (w); 1289 (m); 1255 (w); 1203 (sh)  $\nu_3$ (SO<sub>4</sub>); 1182 (s)  $\nu_3$ (SO<sub>4</sub>); 1071 (m); 1054 (w); 1034 (w)  $\nu_1$ (SO<sub>4</sub>); 1011 (m); 971 (vw); 963 (vw); 956 (vw); 945 (sh); 918 (vw); 887 (m); 864 (m); 854 (m); 726 (vw); 615 (w)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 592 (m)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 585 (m)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 559 (w); 547 (vw); 478 (w); 454 (w); 446 (w); 430 (w).

**Raman:** 3050 (vw); 2994 (w)  $\nu$ (CH); 2968 (sh)  $\nu$ (C-H); 2952 (s)  $\nu$ (C-H); 2934 (sh)  $\nu$ (C-H); 2910 (sh)  $\nu$ (C-H); 2900 (m)  $\nu$ (C-H); 2863 (s)  $\nu$ (C-H); 2669 (vw); 1603 (vw); 1477 (vw); 1461 (sh)  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 1446 (m)  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 1372 (w); 1364 (sh); 1340 (vw); 1319 (w); 1275 (m); 1237 (vw); 1204 (w)  $\nu_3$ (SO<sub>4</sub>); 1137 (vw); 1085 (w); 1070 (w); 1058 (w); 1034 (m)  $\nu_1$ (SO<sub>4</sub>); 970 (vw); 920 (vw); 901 (vw); 886 (vw); 862 (w); 844 (w); 799 (m); 595 (w)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 582 (w)  $\nu_4$ (SO<sub>4</sub>); 561 (vw); 480 (vw); 452 (w); 444 (w); 433 (w).

### Trojklonný dihydrogenfosforečnan 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEAP- $\alpha$ )

K 1-(1-naftyl)ethylaminu (0,118 g, 0,688 mmol) rozpuštěnému v soustavě ethanol – voda 1 : 1 (20 ml) byla přikapána H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,42 ml o  $c_M = 0,283$  mol/l) v molárním poměru 1 : 2. Směs byla naředěna dalším podílem soustavy ethanol – voda (30 ml). Vzniklý roztok byl zfiltrován přes aktivní uhlí na žlutém filtru a v kádince ponechán volně v laboratoři. Z matečného louhu se vylučovaly měřitelné krystaly a krystalizace zbytku produktu byla

dokončena volným odpařováním asi na 10 ml. Produkt byl zachycen na fritě S4 a sušen v exsikátoru nad KOH.

**Elementární analýsa.**  $C_{12}H_{16}NO_4P$  (269,23) spočteno: 53,53 % C, 5,99 % H, 5,20 % N. Nalezeno 53,05 % C, 6,01 % H, 5,11 % N.

## Rentgenová difrakce NEAP- $\alpha$

### Krystalografická data

$C_{12}H_{16}NO_4P$

$M_r = 269,23$

Trojklonná,  $P\bar{1}$  (No. 2)

Hallův symbol: -P 1

$a = 8,2270$  (2) Å

$b = 10,1910$  (3) Å

$c = 15,8320$  (4) Å

$\alpha = 85,0660$  (15)°

$\beta = 86,8340$  (17)°

$\gamma = 70,5250$  (13)°

$V = 1246,30$  (6) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F_{000} = 568$

$D_x = 1,435$  gcm<sup>-3</sup>

Mo K $\alpha$

$\lambda = 0,71073$  Å

Mřížkové parametry z 6822 reflexí

$\theta = 1,00^\circ$ - $30,03^\circ$

$\mu = 0,227$ mm<sup>-1</sup>

$T = 150$  K

bezbarvé prisma

$0,1 \times 0,35 \times 0,1$  mm

### Difrakční experiment

onnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$T = 150$  K

$\phi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

13508 naměřených reflexí

7290 nezávislých reflexí

4725 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0423$

$\theta_{min} = 2,41^\circ$

$\theta_{max} = 30,08^\circ$

$h = -11 \rightarrow 11$

$k = -14 \rightarrow 14$

$l = -22 \rightarrow 21$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0487$

$wR(F^2) = 0,1067$

$S = 1,019$

7290 reflexí

388 parametrů

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0502P)^2 + 0,5735P]^{-1}$

kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,000$

$\Delta\rho_{max} = 0,395$  eÅ<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -0,473$  eÅ<sup>-3</sup>

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick,

1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Primární určení posic atomů: na struktuře  
nezávislé přímé metody  
Sekundární určení posic atomů: diferenční  
Fourierova mapa  
Určení poloh atomů H: odvození ze  
sousedních atomů a diferenční Fourierova  
mapa

Extinkční koeficient: 0,0065 (14)

Tab. 39. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

**NEAP- $\alpha$ :**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
P1	0,72222 (6)	-0,51144 (5)	0,06057 (3)	0,02015 (13)
P2	0,34598 (6)	-0,11588 (5)	0,05122 (3)	0,01908 (13)
O3	0,79706 (19)	-0,67297 (15)	0,08436 (10)	0,0247 (3)
H3	0,787 (4)	-0,723 (3)	0,0436 (19)	0,057 (9)
O4	0,54111 (17)	-0,45646 (14)	0,10557 (9)	0,0227 (3)
H4B	0,447 (5)	-0,478 (4)	0,081 (3)	0,113 (14)
O5	0,48058 (19)	-0,16244 (15)	-0,02370 (9)	0,0260 (3)
H5B	0,554 (4)	-0,115 (3)	-0,0346 (19)	0,058 (9)
O6	0,20521 (17)	-0,17293 (14)	0,03722 (9)	0,0233 (3)
O7	0,29223 (17)	0,04066 (14)	0,05533 (9)	0,0224 (3)
O8	0,44200 (19)	-0,18280 (17)	0,13575 (9)	0,0274 (3)
H8B	0,473 (4)	-0,269 (3)	0,1299 (19)	0,062 (10)
O2	0,70317 (18)	-0,48942 (15)	-0,03612 (9)	0,0236 (3)
O1	0,84283 (17)	-0,44849 (14)	0,09386 (9)	0,0253 (3)
N1	0,1555 (2)	0,3048 (2)	0,12996 (11)	0,0232 (4)
H1B	0,042 (4)	0,343 (3)	0,1248 (16)	0,044 (7)
H1C	0,191 (4)	0,203 (3)	0,1082 (19)	0,064 (9)
H1D	0,210 (4)	0,368 (3)	0,0964 (18)	0,058 (9)
C19	-0,0321 (3)	-0,3123 (2)	0,39838 (13)	0,0232 (4)
N2	-0,1031 (2)	-0,20006 (19)	0,09133 (11)	0,0214 (4)
H2E	0,013 (3)	-0,196 (2)	0,0768 (15)	0,034 (6)
H2F	-0,172 (3)	-0,141 (3)	0,0481 (17)	0,043 (7)
H2G	-0,113 (3)	-0,296 (3)	0,0902 (15)	0,033 (6)
C16	0,1117 (3)	-0,3162 (2)	0,23386 (13)	0,0230 (4)
H16	0,1669	-0,3219	0,1732	0,024*
C24	-0,1347 (3)	-0,2339 (2)	0,33011 (12)	0,0207 (4)
C3	0,1262 (3)	0,2064 (2)	0,27654 (12)	0,0202 (4)
C12	-0,0376 (3)	0,2652 (2)	0,31884 (12)	0,0210 (4)
C23	-0,3085 (3)	-0,1534 (2)	0,34899 (13)	0,0266 (5)
H23	-0,3809	-0,0972	0,2981	0,039*
C15	-0,0585 (2)	-0,2374 (2)	0,24635 (12)	0,0197 (4)
C4	0,2124 (3)	0,0653 (2)	0,28878 (13)	0,0263 (5)
H4A	0,3291	0,0245	0,2602	0,024*
C14	-0,1540 (3)	0,0039 (2)	0,17442 (13)	0,0267 (5)
H14A	-0,1996	0,0513	0,2320	0,032*
H14B	-0,2411	0,0719	0,1328	0,041*
H14C	-0,0337	0,0093	0,1607	0,046*
C13	-0,1638 (3)	-0,1434 (2)	0,17545 (12)	0,0210 (4)

H13	-0,2819	-0,1386	0,1822	0,019*
C7	-0,1020 (3)	0,1760 (2)	0,37549 (13)	0,0244 (4)
C20	-0,1058 (3)	-0,3069 (2)	0,48176 (14)	0,0305 (5)
H20	-0,0271	-0,3662	0,5281	0,026*
C6	-0,0052 (3)	0,0324 (2)	0,38690 (13)	0,0291 (5)
H6	-0,0610	-0,0243	0,4271	0,034*
C8	-0,2614 (3)	0,2329 (3)	0,41962 (14)	0,0341 (5)
H8A	-0,3106	0,1693	0,4537	0,037*
C2	0,4024 (3)	0,2532 (3)	0,22231 (14)	0,0323 (5)
H2A	0,4361	0,2570	0,2803	0,035*
H2B	0,4564	0,1560	0,2008	0,043*
H2C	0,4569	0,3239	0,1909	0,045*
C1	0,2063 (3)	0,2981 (2)	0,22051 (12)	0,0224 (4)
H1A	0,1574	0,3950	0,2379	0,016 (5)
C11	-0,1394 (3)	0,4080 (2)	0,30849 (14)	0,0266 (5)
H11	-0,115	0,4657	0,2607	0,048*
C21	-0,2728 (3)	-0,2275 (3)	0,49737 (14)	0,0349 (5)
H21	-0,3407	-0,2175	0,5563	0,061*
C18	0,1430 (3)	-0,3921 (2)	0,38231 (14)	0,0266 (5)
H18	0,2275	-0,4556	0,4308	0,041*
C17	0,2130 (3)	-0,3932 (2)	0,30223 (14)	0,0265 (5)
H17	-0,6626	0,5536	0,2920	0,024*
C5	0,1467 (3)	-0,0220 (2)	0,34404 (14)	0,0307 (5)
H5A	0,2124	-0,125	0,3505	0,036*
C9	-0,3547 (3)	0,3710 (3)	0,40817 (16)	0,0381 (6)
H9	-0,4648	0,4219	0,4359	0,044*
C10	-0,2931 (3)	0,4596 (3)	0,35199 (15)	0,0342 (5)
H10	-0,3782	0,5598	0,3441	0,046*
C22	-0,3752 (3)	-0,1503 (2)	0,43019 (15)	0,0334 (5)
H22	-0,4977	-0,0921	0,4352	0,028*

Tab. 40. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] NEAP- $\alpha$ :

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P1	0,0187 (2)	0,0174 (3)	0,0248 (3)	0,0001 (2)	-0,0040 (2)	-0,00633 (19)
P2	0,0193 (2)	0,0183 (3)	0,0206 (3)	-0,0008 (2)	-0,00026 (19)	-0,00778 (19)
O3	0,0291 (8)	0,0165 (7)	0,0272 (8)	-0,0001 (6)	-0,0079 (6)	-0,0051 (6)
O4	0,0189 (7)	0,0224 (7)	0,0267 (8)	-0,0008 (6)	-0,0014 (6)	-0,0069 (6)
O5	0,0277 (8)	0,0243 (8)	0,0295 (8)	-0,0075 (6)	0,0080 (6)	-0,0134 (6)
O6	0,0221 (7)	0,0215 (7)	0,0292 (8)	-0,0015 (6)	-0,0002 (6)	-0,0112 (6)
O7	0,0238 (7)	0,0190 (7)	0,0255 (7)	-0,0025 (6)	0,0023 (6)	-0,0087 (6)
O8	0,0290 (8)	0,0243 (8)	0,0268 (8)	0,0008 (7)	-0,0077 (6)	-0,0058 (7)
O2	0,0263 (7)	0,0259 (8)	0,0213 (7)	0,0019 (6)	-0,0012 (6)	-0,0128 (6)
O1	0,0226 (7)	0,0231 (8)	0,0332 (8)	-0,0029 (6)	-0,0053 (6)	-0,0107 (6)
N1	0,0180 (9)	0,0275 (10)	0,0214 (9)	0,0020 (8)	-0,0031 (7)	-0,0043 (7)
C19	0,0330 (11)	0,0183 (10)	0,0219 (10)	0,0023 (8)	-0,0047 (8)	-0,0133 (8)
N2	0,0219 (9)	0,0231 (9)	0,0206 (9)	0,0003 (7)	-0,0026 (7)	-0,0094 (7)
C16	0,0244 (10)	0,0207 (10)	0,0248 (10)	-0,0004 (8)	-0,0017 (8)	-0,0088 (8)
C24	0,0255 (10)	0,0182 (10)	0,0212 (10)	0,0004 (8)	-0,0011 (8)	-0,0110 (8)
C3	0,0246 (10)	0,0216 (10)	0,0161 (9)	-0,0016 (8)	-0,0023 (8)	-0,0095 (8)
C12	0,0243 (10)	0,0215 (10)	0,0189 (9)	-0,0012 (8)	-0,0028 (8)	-0,0097 (8)



C23	0,0281 (11)	0,0263 (11)	0,0256 (11)	0,0018 (9)	0,0004 (9)	-0,0103 (9)
C15	0,0235 (10)	0,0178 (9)	0,0195 (9)	0,0013 (8)	-0,0026 (8)	-0,0094 (8)
C4	0,0271 (11)	0,0242 (11)	0,0277 (11)	-0,0036 (9)	-0,0036 (9)	-0,0080 (9)
C14	0,0352 (12)	0,0188 (10)	0,0259 (11)	0,0014 (8)	-0,0065 (9)	-0,0084 (9)
C13	0,0207 (9)	0,0229 (10)	0,0187 (9)	0,0007 (8)	-0,0002 (8)	-0,0070 (8)
C7	0,0290 (11)	0,0288 (11)	0,0197 (10)	-0,0024 (8)	-0,0018 (8)	-0,0151 (9)
C20	0,0467 (14)	0,0275 (12)	0,0225 (11)	0,0038 (9)	-0,0050 (10)	-0,0200 (10)
C6	0,0443 (13)	0,0280 (12)	0,0225 (11)	0,0026 (9)	-0,0044 (9)	-0,0225 (10)
C8	0,0351 (12)	0,0497 (15)	0,0270 (12)	-0,0068 (11)	0,0045 (10)	-0,0266 (11)
C2	0,0279 (11)	0,0491 (15)	0,0244 (11)	0,0031 (10)	-0,0042 (9)	-0,0197 (11)
C1	0,0250 (10)	0,0246 (11)	0,0191 (10)	-0,0043 (8)	0,0008 (8)	-0,0097 (8)
C11	0,0276 (11)	0,0256 (11)	0,0259 (11)	-0,0018 (9)	-0,0013 (9)	-0,0077 (9)
C21	0,0485 (14)	0,0373 (13)	0,0239 (11)	-0,0038 (10)	0,0065 (10)	-0,0214 (11)
C18	0,0350 (11)	0,0179 (10)	0,0285 (11)	0,0045 (8)	-0,0127 (9)	-0,0103 (9)
C17	0,0242 (10)	0,0192 (10)	0,0349 (12)	0,0004 (9)	-0,0072 (9)	-0,0053 (8)
C5	0,0429 (13)	0,0189 (11)	0,0311 (12)	0,0034 (9)	-0,0119 (10)	-0,0108 (9)
C9	0,0271 (12)	0,0484 (16)	0,0409 (14)	-0,0174 (12)	0,0075 (10)	-0,0132 (11)
C10	0,0259 (11)	0,0328 (13)	0,0411 (14)	-0,0082 (11)	0,0007 (10)	-0,0049 (10)
C22	0,0335 (12)	0,0361 (13)	0,0317 (12)	-0,0030 (10)	0,0062 (10)	-0,0139 (10)

#### Geometrické parametry **NEAP- $\alpha$**

Tab. 41. Meziatomové vzdálenosti [Å]:

P1	-	O1	1,4881 (14)	C24	-	C15	1,433 (3)
P1	-	O2	1,5370 (15)	C3	-	C4	1,376 (3)
P1	-	O4	1,5609 (14)	C3	-	C12	1,434 (3)
P1	-	O3	1,5729 (15)	C3	-	C1	1,516 (3)
P2	-	O6	1,4926 (14)	C12	-	C11	1,417 (3)
P2	-	O7	1,5129 (14)	C12	-	C7	1,428 (3)
P2	-	O5	1,5684 (15)	C23	-	C22	1,368 (3)
P2	-	O8	1,5750 (15)	C23	-	H23	1,0377
O3	-	H3	0,88 (3)	C15	-	C13	1,516 (3)
O4	-	H4B	0,98 (4)	C4	-	C5	1,408 (3)
O5	-	H5B	0,89 (3)	C4	-	H4A	1,0088
O8	-	H8B	0,84 (3)	C14	-	C13	1,528 (3)
N1	-	C1	1,505 (3)	C14	-	H14A	1,0591
N1	-	H1B	0,89 (3)	C14	-	H14B	1,0346
N1	-	H1C	1,06 (3)	C14	-	H14C	1,0197
N1	-	H1D	1,01 (3)	C13	-	H13	0,9571
C19	-	C18	1,419 (3)	C7	-	C6	1,414 (3)
C19	-	C20	1,420 (3)	C7	-	C8	1,416 (3)
C19	-	C24	1,422 (3)	C20	-	C21	1,364 (3)
N2	-	C13	1,491 (3)	C20	-	H20	1,0187
N2	-	H2E	0,98 (2)	C6	-	C5	1,356 (3)
N2	-	H2F	0,95 (3)	C6	-	H6	1,0150
N2	-	H2G	1,01 (3)	C8	-	C9	1,361 (3)
C16	-	C15	1,375 (3)	C8	-	H8A	0,9836
C16	-	C17	1,414 (3)	C2	-	C1	1,524 (3)
C16	-	H16	1,0368	C2	-	H2A	0,9807
C24	-	C23	1,421 (3)	C2	-	H2B	1,0205
				C2	-	H2C	1,0479

C1	-	H1A	0,9913	C19	-	C24	-	C15	119,03 (18)
C11	-	C10	1,369 (3)	C4	-	C3	-	C12	119,15 (18)
C11	-	H11	0,9710	C4	-	C3	-	C1	120,07 (18)
C21	-	C22	1,404 (3)	C12	-	C3	-	C1	120,77 (17)
C21	-	H21	1,0557	C11	-	C12	-	C7	117,75 (18)
C18	-	C17	1,363 (3)	C11	-	C12	-	C3	123,66 (18)
C18	-	H18	1,0792	C7	-	C12	-	C3	118,59 (18)
C5	-	H5A	1,0072	C22	-	C23	-	C24	121,3 (2)
C9	-	C10	1,407 (3)	C22	-	C23	-	H23	122,2
C9	-	H9	0,9822	C24	-	C23	-	H23	116,4
C10	-	H10	1,0290	C16	-	C15	-	C24	119,39 (18)
C22	-	H22	0,9870	C16	-	C15	-	C13	121,76 (18)
				C24	-	C15	-	C13	118,61 (17)
				C3	-	C4	-	C5	121,7 (2)
				C3	-	C4	-	H4A	119,0
				C5	-	C4	-	H4A	119,1
				C13	-	C14	-	H14A	112,8
				C13	-	C14	-	H14B	111,0
				H14A	-	C14	-	H14B	100,2
				C13	-	C14	-	H14C	113,9
				H14A	-	C14	-	H14C	108,4
				H14B	-	C14	-	H14C	109,7
				N2	-	C13	-	C15	111,12 (16)
				N2	-	C13	-	C14	109,18 (16)
				C15	-	C13	-	C14	110,97 (16)
				N2	-	C13	-	H13	106,2
				C15	-	C13	-	H13	110,3
				C14	-	C13	-	H13	109,0
				C6	-	C7	-	C8	121,1 (2)
				C6	-	C7	-	C12	119,51 (19)
				C8	-	C7	-	C12	119,4 (2)
				C21	-	C20	-	C19	121,1 (2)
				C21	-	C20	-	H20	122,9
				C19	-	C20	-	H20	116,0
				C5	-	C6	-	C7	120,9 (2)
				C5	-	C6	-	H6	124,3
				C7	-	C6	-	H6	114,7
				C9	-	C8	-	C7	121,0 (2)
				C9	-	C8	-	H8A	119,9
				C7	-	C8	-	H8A	118,7
				C1	-	C2	-	H2A	108,7
				C1	-	C2	-	H2B	110,4
				H2A	-	C2	-	H2B	112,1
				C1	-	C2	-	H2C	115,0
				H2A	-	C2	-	H2C	99,0
				H2B	-	C2	-	H2C	111,1
				N1	-	C1	-	C3	110,30 (16)
				N1	-	C1	-	C2	108,23 (16)
				C3	-	C1	-	C2	114,84 (17)
				N1	-	C1	-	H1A	105,6

Tab. 42. Valenční úhly [°]:

O1	-	P1	-	O2	114,28 (8)
O1	-	P1	-	O4	110,58 (8)
O2	-	P1	-	O4	109,80 (8)
O1	-	P1	-	O3	106,75 (8)
O2	-	P1	-	O3	107,87 (8)
O4	-	P1	-	O3	107,25 (8)
O6	-	P2	-	O7	116,07 (8)
O6	-	P2	-	O5	105,98 (8)
O7	-	P2	-	O5	109,64 (8)
O6	-	P2	-	O8	111,30 (8)
O7	-	P2	-	O8	106,57 (9)
O5	-	P2	-	O8	106,96 (9)
P1	-	O3	-	H3	112,6 (19)
P1	-	O4	-	H4B	116 (2)
P2	-	O5	-	H5B	117,0 (19)
P2	-	O8	-	H8B	103 (2)
C1	-	N1	-	H1B	111,3 (17)
C1	-	N1	-	H1C	110,7 (16)
H1B	-	N1	-	H1C	107 (2)
C1	-	N1	-	H1D	106,5 (16)
H1B	-	N1	-	H1D	107 (2)
H1C	-	N1	-	H1D	114 (2)
C18	-	C19	-	C20	121,19 (19)
C18	-	C19	-	C24	119,50 (19)
C20	-	C19	-	C24	119,3 (2)
C13	-	N2	-	H2E	110,5 (14)
C13	-	N2	-	H2F	109,8 (16)
H2E	-	N2	-	H2F	104 (2)
C13	-	N2	-	H2G	110,2 (13)
H2E	-	N2	-	H2G	113,9 (19)
H2F	-	N2	-	H2G	108 (2)
C15	-	C16	-	C17	121,20 (19)
C15	-	C16	-	H16	120,0
C17	-	C16	-	H16	118,8
C23	-	C24	-	C19	117,83 (18)
C23	-	C24	-	C15	123,13 (18)

C3 - C1 - H1A	108,7	C23 - C24 - C15 - C16	178,81 (19)
C2 - C1 - H1A	108,8	C19 - C24 - C15 - C16	0,0 (3)
C10 - C11 - C12	121,3 (2)	C23 - C24 - C15 - C13	4,3 (3)
C10 - C11 - H11	117,7	C19 - C24 - C15 - C13	-174,46 (17)
C12 - C11 - H11	119,4	C12 - C3 - C4 - C5	-2,2 (3)
C20 - C21 - C22	119,9 (2)	C1 - C3 - C4 - C5	176,41 (19)
C20 - C21 - H21	127,3	C16 - C15 - C13 - N2	30,3 (3)
C22 - C21 - H21	112,8	C24 - C15 - C13 - N2	-155,40 (17)
C17 - C18 - C19	120,47 (19)	C16 - C15 - C13 - C14	-91,4 (2)
C17 - C18 - H18	116,0	C24 - C15 - C13 - C14	82,9 (2)
C19 - C18 - H18	123,5	C11 - C12 - C7 - C6	179,32 (18)
C18 - C17 - C16	120,4 (2)	C3 - C12 - C7 - C6	-1,4 (3)
C6 - C5 - C4	120,1 (2)	C11 - C12 - C7 - C8	-1,0 (3)
C6 - C5 - H5A	120,5	C3 - C12 - C7 - C8	178,29 (18)
C4 - C5 - H5A	119,4	C18 - C19 - C20 - C21	178,4 (2)
C8 - C9 - C10	120,1 (2)	C24 - C19 - C20 - C21	-0,3 (3)
C8 - C9 - H9	128,0	C8 - C7 - C6 - C5	179,5 (2)
C10 - C9 - H9	111,9	C12 - C7 - C6 - C5	-0,8 (3)
C11 - C10 - C9	120,4 (2)	C6 - C7 - C8 - C9	-179,6 (2)
C11 - C10 - H10	125,5	C12 - C7 - C8 - C9	0,6 (3)
C9 - C10 - H10	113,8	C4 - C3 - C1 - N1	89,2 (2)
C23 - C22 - C21	120,5 (2)	C12 - C3 - C1 - N1	-92,2 (2)
C23 - C22 - H22	113,9	C4 - C3 - C1 - C2	-33,4 (3)
C21 - C22 - H22	125,6	C12 - C3 - C1 - C2	145,23 (19)
		C7 - C12 - C11 - C10	0,8 (3)
		C3 - C12 - C11 - C10	-178,4 (2)
		C19 - C20 - C21 - C22	0,5 (3)
		C20 - C19 - C18 - C17	-178,24 (19)
		C24 - C19 - C18 - C17	0,4 (3)
		C19 - C18 - C17 - C16	-0,8 (3)
		C15 - C16 - C17 - C18	0,7 (3)
		C7 - C6 - C5 - C4	1,6 (3)
		C3 - C4 - C5 - C6	0,0 (3)
		C7 - C8 - C9 - C10	-0,1 (3)
		C12 - C11 - C10 - C9	-0,3 (3)
		C8 - C9 - C10 - C11	0,0 (4)
		C24 - C23 - C22 - C21	-0,2 (3)
		C20 - C21 - C22 - C23	-0,3 (3)

Tab. 43. Torsní úhly [°]:

C18 - C19 - C24 - C23	-178,91 (18)
C20 - C19 - C24 - C23	-0,2 (3)
C18 - C19 - C24 - C15	0,0 (3)
C20 - C19 - C24 - C15	178,65 (18)
C4 - C3 - C12 - C11	-177,91 (19)
C1 - C3 - C12 - C11	3,5 (3)
C4 - C3 - C12 - C7	2,9 (3)
C1 - C3 - C12 - C7	-175,73 (17)
C19 - C24 - C23 - C22	0,4 (3)
C15 - C24 - C23 - C22	-178,4 (2)
C17 - C16 - C15 - C24	-0,4 (3)
C17 - C16 - C15 - C13	173,93 (18)

Tab. 44. Vodíkové vazby [ $\text{\AA}$ , °] NEAP- $\alpha$ :

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H..A})$	$d(\text{D..A})$	$\angle\text{DHA}$
N1-H1B...O1 <sup>i</sup>	0,89 (3)	2,24 (3)	2,978 (2)	140 (2)
N1-H1B...O3 <sup>i</sup>	0,89 (3)	2,21 (3)	3,005 (2)	149 (2)
N1-H1C...O7 <sup>ii</sup>	1,06 (3)	1,84 (3)	2,879 (2)	166 (2)
N1-H1D...O2 <sup>iii</sup>	1,01 (3)	1,80 (3)	2,808 (2)	177 (2)
N2-H2E...O6 <sup>iv</sup>	0,98 (2)	1,75 (3)	2,726 (2)	171 (2)
N2-H2F...O7 <sup>v</sup>	0,95 (3)	1,98 (3)	2,918 (2)	170 (2)
N2-H2G...O1 <sup>vi</sup>	1,01 (3)	1,71 (3)	2,709 (2)	172 (2)
O3-H3...O6 <sup>iii</sup>	0,88 (3)	1,72 (3)	2,591 (2)	173 (3)

O4-H4B...O2 <sup>iii</sup>	0,98 (4)	1,59 (4)	2,5768 (19)	178 (4)
O5-H5B...O7 <sup>vii</sup>	0,89 (3)	1,69 (3)	2,573 (2)	175 (3)
O8-H8B...O4	0,84 (3)	1,87 (3)	2,709 (2)	174 (3)

Ekvivalentní posice

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

**IR (DRIFTS):** 3200 - 2000 (br)  $\nu(\text{OH}), \nu(\text{NH}^+)$ ; 3019 (m); 2946 (w); 2906 (m); 2824 (m); 1656 (w); 1599 (w)  $\gamma(\text{CH})$ ; 1538 (m); 1512 (w); 1454 (vw); 1410 (s)h; 1391 (vw); 1362 (vw); 1330 (vw); 1264 (m); 1255 (m); 1232 (m); 1211 (m); 1201 (m); 1163 (w); 1131 (m)  $\nu_3(\text{PO}_4)$ ; 1105 (m); 1078 (s)  $\nu_3(\text{PO}_4)$ ; 1002 (vw); 993 (vw); 960 (m)  $\nu_1(\text{PO}_4)$ ; 931 (m); 875 (w); 860 (w); 803 (s)  $\gamma(\text{CH})$ ; 776 (s)  $\gamma(\text{CH})$ ; 736 (w); 706 (w); 647 (vw); 606 (vw); 567 (w); 535 (m)  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ; 510 (s)  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ; 465 (m); 439 (m).

**Raman:** 3060 (s); 3015 (w); 2988 (w); 2944 (w); 2883 (vw); 1624 (w); 1579 (m); 1512 (vw); 1439 (m); 1410 (vw); 1399 (m); 1372 (s); 1364 (s); 1329 (w); 1261 (vw); 1176 (vw); 1142 (w); 1100 (vw); 1070 (w); 1058 (w); 1019 (w); 991 (vw); 888 (w); 829 (w); 791 (vw); 733 (vw); 706 (s); 650 (vw); 610 (vw); 571 (vw); 530 (w)  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ; 499 (m)  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ; 473 (vw); 466 (vw); 440 (vw); 403 (vw); 374 (vw); 346 (vw); 321 (vw).

### Jednoklonný dihydrogenfosforečnan 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEAP- $\beta$ )

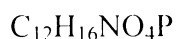
K 1-(1-naftyl)ethylaminu (0,398 g, 2,32 mmol) rozpuštěnému v soustavě methanol – voda 1 : 1 (20 ml) byla pomalu přikapána  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (5,46 ml o  $c_M = 0,283 \text{ mol/l}$ ) v molárním poměru 3 : 2 za současného vylučování vločkovité bílé pevné fáze. Suspense byla naředěna methanolem (80 ml) a mírně zahřáta (40 °C) pro úplné rozpuštění pevné fáze. Roztok byl zfiltrován přes aktivní uhlí na žlutém filtru. Krystalizace probíhala v exsikátoru v kádince nad  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , brzy se objevovaly měřitelné monokrystaly (část odseparována), ale krystalizace byla ukončena při zahuštění matečného louhu asi na 25 ml. Krystaly byly odsáty na fritě S2 a sušeny v exsikátoru nad KOH. Byla provedena prášková rtg difrakce k identifikaci a stanovení (fázové) čistoty produktu.

**Elementární analýsa.**  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{P}$  (269,23) spočteno: 53,53 % C, 5,99 % H, 5,20 % N.

Nalezeno 49,82 % C, 5,90 % H, 5,07 % N.

## Rentgenová difrakce NEAP- $\beta$

### Krystalografická data



$$M_r = 269,23$$

Jednoklonná,  $P2_1/c$  (No. 14)

Hallův symbol: -P 2ybc

$$a = 16,8260 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 8,5670 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 15,8320 (5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 98,6850 (14)^\circ$$

$$V = 1323,64 (8) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$F_{000} = 568$$

$$D_x = 1,351 \text{ gcm}^{-3}$$

Mo  $K\alpha$

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

Mřížkové parametry z 3179 reflexí

$$\theta = 1,00^\circ\text{-}27,48^\circ$$

$$\mu = 0,214 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 150 \text{ K}$$

bezbarvá destička

$$0,1 \times 0,75 \times 0,675 \text{ mm}$$

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$$T = 150 \text{ K}$$

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

5831 naměřených reflexí

7290 nezávislých reflexí

4725 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$$R_{int} = 0,0212$$

$$\theta_{min} = 1,22^\circ$$

$$\theta_{max} = 27,49^\circ$$

$$h = -21 \rightarrow 21$$

$$k = -11 \rightarrow 10$$

$$l = -12 \rightarrow 12$$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0407$$

$$wR(F^2) = 0,1092$$

$$S = 1,167$$

3028 reflexí

179 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0650P)^2 + 0,3072P]^{-1}$$

$$\text{kde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$$

$$\Delta\rho_{max} = 0,454 \text{ e\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{min} = -0,383 \text{ e\AA}^{-3}$$

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,0050 (4)

Tab. 45. Frakční souřadnice atomů a isotrovní či ekvivalentní isotrovní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]**NEAP- $\beta$ :**

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
P1	0,54191 (2)	0,26757 (4)	0,06702 (4)	0,01805 (15)
O1	0,55696 (7)	0,18136 (13)	0,20943 (11)	0,0245 (3)
O2	0,45426 (6)	0,30983 (12)	0,01653 (11)	0,0208 (2)
O3	0,59472 (7)	0,41745 (14)	0,08046 (14)	0,0313 (3)
H3	0,5767 (13)	0,508 (3)	0,048 (2)	0,038*
O4	0,57337 (7)	0,16013 (14)	-0,04883 (12)	0,0258 (3)
H4B	0,5675 (12)	0,206 (2)	-0,128 (2)	0,031*
N1	0,38633 (7)	0,38048 (16)	0,27427 (14)	0,0198 (3)
H1B	0,4002 (10)	0,347 (2)	0,190 (2)	0,024*
H1C	0,4101 (11)	0,319 (2)	0,349 (2)	0,024*
H1D	0,4068 (11)	0,483 (2)	0,2884 (19)	0,024*
C1	0,29715 (9)	0,39069 (18)	0,26571 (16)	0,0215 (3)
H1A	0,2899	0,4375	0,3600	0,026*
C12	0,18140 (9)	0,2090 (2)	0,29634 (16)	0,0243 (3)
C6	0,18160 (11)	-0,0614 (2)	0,20920 (19)	0,0330 (4)
H6	0,1573	-0,1623	0,1970	0,040*
C3	0,25798 (9)	0,23068 (17)	0,24890 (16)	0,0212 (3)
C7	0,14344 (10)	0,0607 (2)	0,27629 (18)	0,0299 (4)
C11	0,14207 (10)	0,3281 (2)	0,36568 (17)	0,0307 (4)
H11	0,1712	0,4350	0,3837	0,037*
C2	0,26395 (10)	0,4997 (2)	0,1410 (2)	0,0311 (4)
H2A	0,2023	0,5052	0,1306	0,037*
H2B	0,2774	0,4606	0,0465	0,037*
H2C	0,2898	0,6057	0,1597	0,037*
C5	0,25417 (10)	-0,0380 (2)	0,16487 (19)	0,0307 (4)
H5	0,2820	-0,1244	0,1225	0,037*
C4	0,29234 (9)	0,10912 (19)	0,18529 (17)	0,0249 (3)
H4A	0,3477	0,1203	0,1539	0,030*
C8	0,06842 (11)	0,0369 (3)	0,3250 (2)	0,0401 (5)
H8	0,0422	-0,0519	0,3047	0,048*
C10	0,07001 (11)	0,3005 (3)	0,4130 (2)	0,0402 (5)
H10	0,0418	0,4020	0,4643	0,048*
C9	0,03248 (11)	0,1531 (3)	0,3913 (2)	0,0455 (5)
H9	-0,0222	0,1369	0,4286	0,055*

Tab. 46. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] **NEAP- $\beta$ :**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P1	0,0244 (2)	0,0156 (2)	0,0141 (2)	0,00088 (13)	0,00261 (14)	0,00253 (14)
O1	0,0373 (6)	0,0206 (6)	0,0156 (5)	0,0026 (4)	0,0042 (4)	0,0064 (5)
O2	0,0242 (5)	0,0181 (5)	0,0199 (5)	0,0001 (4)	0,0030 (4)	0,0015 (4)
O3	0,0286 (6)	0,0190 (6)	0,0426 (7)	0,0060 (5)	-0,0066 (5)	-0,0002 (5)
O4	0,0366 (6)	0,0251 (6)	0,0169 (5)	0,0024 (4)	0,0079 (4)	0,0088 (5)
N1	0,0228 (6)	0,0182 (7)	0,0184 (6)	0,0001 (5)	0,0027 (5)	-0,0020 (5)
C1	0,0224 (7)	0,0203 (8)	0,0219 (7)	-0,0019 (6)	0,0035 (6)	0,0007 (6)
C12	0,0229 (7)	0,0306 (9)	0,0186 (7)	0,0033 (6)	0,0004 (6)	-0,0018 (6)

C6	0,0374 (9)	0,0230 (8)	0,0364 (9)	0,0043 (7)	-0,0015 (7)	-0,0096 (7)
C3	0,0230 (7)	0,0214 (8)	0,0182 (7)	0,0031 (6)	-0,0001 (6)	-0,0006 (6)
C7	0,0274 (8)	0,0349 (9)	0,0260 (8)	0,0076 (7)	-0,0003 (6)	-0,0071 (7)
C11	0,0264 (8)	0,0397 (10)	0,0256 (8)	0,0001 (7)	0,0029 (6)	0,0023 (7)
C2	0,0304 (8)	0,0229 (8)	0,0377 (9)	0,0067 (7)	-0,0024 (7)	-0,0004 (7)
C5	0,0351 (9)	0,0206 (8)	0,0351 (9)	-0,0004 (7)	0,0008 (7)	-0,0008 (7)
C4	0,0262 (7)	0,0219 (8)	0,0261 (8)	0,0005 (6)	0,0025 (6)	-0,0012 (6)
C8	0,0316 (9)	0,0503 (12)	0,0379 (10)	0,0089 (9)	0,0033 (7)	-0,0136 (9)
C10	0,0288 (9)	0,0576 (13)	0,0350 (10)	0,0015 (9)	0,0078 (7)	0,0051 (8)
C9	0,0278 (9)	0,0694 (15)	0,0409 (10)	0,0108 (10)	0,0099 (8)	-0,0061 (10)

### Geometrické parametry NEAP- $\beta$

Tab. 47. Meziatomové vzdálenosti [ $\text{\AA}$ ]:

P1	-	O1	1,5028 (11)
P1	-	O2	1,5223 (11)
P1	-	O3	1,5557 (12)
P1	-	O4	1,5676 (11)
O3	-	H3	0,87 (2)
O4	-	H4B	0,83 (2)
N1	-	C1	1,4933 (18)
N1	-	H1B	0,89 (2)
N1	-	H1C	0,92 (2)
N1	-	H1D	0,95 (2)
C1	-	C3	1,519 (2)
C1	-	C2	1,527 (2)
C1	-	H1A	0,9871
C12	-	C7	1,421 (2)
C12	-	C11	1,422 (2)
C12	-	C3	1,435 (2)
C6	-	C5	1,361 (2)
C6	-	C7	1,420 (3)
C6	-	H6	0,9558
C3	-	C4	1,368 (2)
C7	-	C8	1,419 (2)
C11	-	C10	1,371 (2)
C11	-	H11	1,0400
C2	-	H2A	1,0280
C2	-	H2B	0,9967
C2	-	H2C	1,0112
C5	-	C4	1,415 (2)
C5	-	H5	0,9882
C4	-	H4A	1,0216
C8	-	C9	1,360 (3)
C8	-	H8	0,8845
C10	-	C9	1,413 (3)
C10	-	H10	1,1296
C9	-	H9	1,0408

Tab. 48. Valenční úhly [ $^{\circ}$ ]:

O1	-	P1	-	O2	114,50 (6)
O1	-	P1	-	O3	108,47 (7)
O2	-	P1	-	O3	110,09 (6)
O1	-	P1	-	O4	106,63 (6)
O2	-	P1	-	O4	109,88 (6)
O3	-	P1	-	O4	106,96 (7)
P1	-	O3	-	H3	122,8 (14)
P1	-	O4	-	H4B	108,9 (14)
C1	-	N1	-	H1B	111,4 (11)
C1	-	N1	-	H1C	113,3 (11)
H1B	-	N1	-	H1C	109,4 (16)
C1	-	N1	-	H1D	107,1 (11)
H1B	-	N1	-	H1D	106,4 (16)
H1C	-	N1	-	H1D	109,0 (16)
N1	-	C1	-	C3	111,69 (12)
N1	-	C1	-	C2	109,01 (12)
C3	-	C1	-	C2	111,75 (12)
N1	-	C1	-	H1A	103,6
C3	-	C1	-	H1A	110,4
C2	-	C1	-	H1A	110,2
C7	-	C12	-	C11	118,02 (15)
C7	-	C12	-	C3	118,81 (15)
C11	-	C12	-	C3	123,15 (15)
C5	-	C6	-	C7	120,67 (16)
C5	-	C6	-	H6	119,0
C7	-	C6	-	H6	120,3
C4	-	C3	-	C12	119,44 (14)
C4	-	C3	-	C1	121,76 (14)
C12	-	C3	-	C1	118,75 (14)
C8	-	C7	-	C6	121,12 (17)
C8	-	C7	-	C12	119,40 (17)
C6	-	C7	-	C12	119,47 (15)
C10	-	C11	-	C12	121,08 (18)
C10	-	C11	-	H11	121,2
C12	-	C11	-	H11	117,7
C1	-	C2	-	H2A	110,4

C1 - C2 - H2B	110,9	C7 - C12 - C3 - C1	177,96 (13)
H2A - C2 - H2B	107,1	C11 - C12 - C3 - C1	-3,4 (2)
C1 - C2 - H2C	108,7	N1 - C1 - C3 - C4	-27,13 (19)
H2A - C2 - H2C	112,1	C2 - C1 - C3 - C4	95,29 (17)
H2B - C2 - H2C	107,7	N1 - C1 - C3 - C12	155,24 (13)
C6 - C5 - C4	120,03 (16)	C2 - C1 - C3 - C12	-82,34 (17)
C6 - C5 - H5	120,7	C5 - C6 - C7 - C8	-178,98 (17)
C4 - C5 - H5	119,2	C5 - C6 - C7 - C12	0,4 (3)
C3 - C4 - C5	121,57 (15)	C11 - C12 - C7 - C8	0,2 (2)
C3 - C4 - H4A	121,0	C3 - C12 - C7 - C8	178,89 (15)
C5 - C4 - H4A	117,4	C11 - C12 - C7 - C6	-179,16 (15)
C9 - C8 - C7	121,13 (19)	C3 - C12 - C7 - C6	-0,5 (2)
C9 - C8 - H8	119,0	C7 - C12 - C11 - C10	0,6 (2)
C7 - C8 - H8	119,6	C3 - C12 - C11 - C10	-178,05 (16)
C11 - C10 - C9	120,38 (19)	C7 - C6 - C5 - C4	-0,1 (3)
C11 - C10 - H10	116,8	C12 - C3 - C4 - C5	0,0 (2)
C9 - C10 - H10	122,7	C1 - C3 - C4 - C5	-177,57 (14)
C8 - C9 - C10	119,98 (17)	C6 - C5 - C4 - C3	-0,2 (2)
C8 - C9 - H9	122,0	C6 - C7 - C8 - C9	178,98 (17)
C10 - C9 - H9	118,1	C12 - C7 - C8 - C9	-0,4 (3)
		C12 - C11 - C10 - C9	-1,2 (3)
		C7 - C8 - C9 - C10	-0,2 (3)
		C11 - C10 - C9 - C8	1,0 (3)

Tab. 49. Torsní úhly [°]:

C7 - C12 - C3 - C4	0,3 (2)
C11 - C12 - C3 - C4	178,88 (15)

Tab. 50. Vodíkové vazby [Å, °] **NEAP-β**:

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	<DHA
O3-H3...O2 <sup>i</sup>	0,87 (2)	1,73 (2)	2,5933 (16)	177 (2)
O4-H4B...O1 <sup>ii</sup>	0,83 (2)	1,78 (2)	2,6029 (15)	175 (2)
N1-H1B...O2	0,89 (2)	2,00 (2)	2,8689 (16)	165,5 (17)
N1-H1C...O2 <sup>iii</sup>	0,92 (2)	1,96 (2)	2,8726 (17)	175,6 (16)
N1-H1D...O1 <sup>iv</sup>	0,95 (2)	1,80 (2)	2,7448 (17)	172,7 (17)

#### Ekvivalentní posice

(i) [-x+1, -y+1, -z]	(iii) [x, -y+1/2, z+1/2]
(ii) [x, -y+1/2, z-1/2]	(iv) [-x+1, y+1/2, -z+1/2]

**IR** (DRIFTS): 3200 - 2000 (br)  $\nu$ (OH),  $\nu$ (NH<sup>+</sup>); 3018 (m); 2951 (w); 2904 (m); 1643 (vw); 1603 (vw)  $\gamma$ (CH); 1562 (w); 1517 (vw); 1504 (w); 1452 (vw); 1401 (vw); 1376 (vw); 1347 (vw); 1330 (vw); 1263 (sh); 1252 (w); 1211 (w); 1191 (m); 1102 (m)  $\nu_3$ (PO<sub>4</sub>); 1067 (s)  $\nu_3$ (PO<sub>4</sub>); 970 (s)  $\nu_1$ (PO<sub>4</sub>); 898 (w); 799 (m)  $\gamma$ (CH); 775 (s)  $\gamma$ (CH); 732 (w); 707 (w); 644 (w); 612 (w); 568 (w); 549 (m)  $\nu_4$ (PO<sub>4</sub>); 540 (sh)  $\nu_4$ (PO<sub>4</sub>); 513 (s)  $\nu_4$ (PO<sub>4</sub>); 496 (sh)  $\nu_4$ (PO<sub>4</sub>); 466 (m); 435 (m).

**Raman**: 3061 (w); 3017 (vw); 2995 (w); 2941 (w); 2871 (vw); 1625 (vw); 1581 (w); 1513 (vw); 1467 (vw); 1452 (w); 1437 (w); 1399 (w); 1368 (s); 1323 (vw); 1254 (vw); 1143 (vw); 1108 (vw); 1070 (vw); 1032 (vw); 1015 (vw); 992 (vw); 902 (vw); 829 (vw); 792 (vw); 732 (vw); 707 (m); 647 (vw); 612 (vw); 569 (vw); 531 (vw)  $\nu_4$ (PO<sub>4</sub>); 498 (w)  $\nu_4$ (PO<sub>4</sub>); 473 (vw); 442 (vw); 406 (vw).



## Hydrogenfosforečnan 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEA2P)

1-(1-naftyl)ethylamin (0,461 g, 2,69 mmol) byl rozpuštěn ve směsi methanol – voda 1 : 1 (20 ml). Do roztoku base byla přikapána  $H_3PO_4$  (4,75 ml o  $c_M = 0,283$  mol/l) v molárním poměru 2 : 1, přičemž docházelo k vylučování bělavé sraženiny. Suspense byla zahřáta na 60 °C a zředěna ještě soustavou methanol – voda do úplného rozpuštění (30 ml). Roztok byl přefiltrován přes aktivní uhlí na červeném filtru a v kádince umístěn do exsikátoru nad  $H_2SO_4$ . Matečný roztok poskytl měřitelné monokrystaly (část odseparována) a s postupným odpařováním roztoku látka dobře krystalovala. Krystalický produkt byl zachycen na fritě S2, promyt malým množstvím vody a sušen v exsikátoru nad KOH.

**Elementární analysa.**  $C_{24}H_{29}N_2O_4P$  (440,47) spočteno: 60,49 % C, 6,98 % H, 5,88 % N.  
Nalezeno 60,05 % C, 6,87 % H, 5,86 % N.

### Rentgenová difrakce NEA2P

#### *Krystalografická data*

$C_{24}H_{33}N_2O_6P$

$M_r = 476,49$

Jednoklonná,  $C2/c$  (No. 15)

Hallův symbol: -C 2yc

$a = 38,9220$  (8) Å

$b = 13,9060$  (2) Å

$c = 8,8760$  (2) Å

$\beta = 102,3340$  (10)°

$V = 4693,24$  (16) Å<sup>3</sup>

$Z = 8$

$F_{000} = 2032$

$D_x = 1,349$  gcm<sup>-3</sup>

Mo K $\alpha$

$\lambda = 0,71073$  Å

Mřížkové parametry z 5507 reflexí

$\theta = 1,00^\circ$ -27,48°

$\mu = 0,160$  mm<sup>-1</sup>

$T = 150$  K

bezbarvá destička

0,5 × 0,625 × 0,1 mm

#### *Difrakční experiment*

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$T = 150$  K

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

10458 naměřených reflexí

5363 nezávislých reflexí

4540 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0178$

$\theta_{min} = 1,56^\circ$

$\theta_{max} = 27,48^\circ$

$h = -50 \rightarrow 50$

$k = -18 \rightarrow 18$

$l = -11 \rightarrow 11$

## Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0399$$

$$wR(F^2) = 0,1036$$

$$S = 1,059$$

5363 reflexí

332 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze

sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0582P)^2 + 4,1004P]^{-1}$$

$$\text{kde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 3,856$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0,758 \text{ eA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0,420 \text{ eA}^{-3}$$

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick,

$$1997), F_c^* = kF_c [1 + 0,001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Extinkční koeficient: 0,0000 (3)

Tab. 51. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

### NEA2P:

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
P1	0,230691 (9)	0,17157 (2)	0,30376 (4)	0,01617 (11)
O1	0,20986 (2)	0,25818 (7)	0,34012 (12)	0,0204 (2)
O3	0,21941 (3)	0,07990 (7)	0,37649 (12)	0,0203 (2)
O6	0,19920 (3)	0,20573 (8)	0,83902 (13)	0,0252 (2)
H6B	0,2121 (5)	0,2473 (14)	0,804 (2)	0,030*
H6C	0,2109 (5)	0,1954 (13)	0,937 (2)	0,030*
O5	0,27109 (3)	0,03245 (8)	0,04077 (12)	0,0201 (2)
H5B	0,2557 (5)	-0,0078 (13)	-0,012 (2)	0,024*
H5C	0,2577 (5)	0,0774 (13)	0,071 (2)	0,024*
O2	0,27127 (3)	0,18810 (8)	0,37577 (13)	0,0220 (2)
H2G	0,2765 (5)	0,2067 (13)	0,469 (2)	0,026
N1	0,19283 (3)	0,43103 (9)	0,20003 (15)	0,0183 (2)
H1B	0,2052 (5)	0,4646 (12)	0,277 (2)	0,022*
H1C	0,2035 (4)	0,4373 (12)	0,115 (2)	0,022*
H1D	0,1952 (4)	0,3682 (14)	0,231 (2)	0,022*
O4	0,22935 (3)	0,15914 (8)	0,13315 (12)	0,0248 (2)
N2	0,18922 (3)	0,04693 (9)	0,64789 (16)	0,0199 (3)
H2D	0,1927 (4)	0,1038 (13)	0,706 (2)	0,024*
H2E	0,1963 (5)	0,0539 (12)	0,558 (2)	0,024*
H2F	0,2017 (5)	0,0052 (14)	0,707 (2)	0,024*
C4	0,14213 (4)	0,34331 (10)	-0,04169 (16)	0,0192 (3)
H4	0,1667	0,3398	-0,0428	0,023*
C15	0,12718 (3)	0,09286 (10)	0,53731 (16)	0,0170 (3)
C12	0,03426 (4)	0,34332 (11)	-0,03184 (18)	0,0238 (3)

H12	0,0188	0,3004	-0,1024	0,029*
C8	0,09396 (3)	0,40577 (10)	0,06366 (16)	0,0171 (3)
C1	0,15593 (3)	0,46867 (10)	0,16738 (16)	0,0173 (3)
H1A	0,1520	0,4621	0,2599	0,021*
C3	0,13076 (3)	0,40342 (9)	0,06032 (15)	0,0165 (3)
C19	0,06777 (4)	0,16214 (10)	0,46056 (17)	0,0205 (3)
C6	0,08350 (4)	0,28479 (10)	-0,14369 (17)	0,0223 (3)
H6A	0,0681	0,2407	-0,2052	0,027*
C13	0,15154 (3)	0,01763 (10)	0,62577 (16)	0,0175 (3)
H13	0,1481	0,0115	0,7342	0,021*
C24	0,03194 (4)	0,16486 (11)	0,47383 (19)	0,0251 (3)
H24	0,0167	0,2139	0,3987	0,030*
C20	0,09114 (3)	0,09501 (10)	0,55147 (16)	0,0174 (3)
C16	0,13853 (4)	0,15645 (10)	0,44021 (17)	0,0210 (3)
H16	0,1623	0,1545	0,4235	0,025*
C2	0,15576 (4)	0,57113 (10)	0,10610 (17)	0,0212 (3)
H2A	0,1658	0,5702	0,0132	0,025*
H2B	0,1698	0,6134	0,1890	0,025*
H2C	0,1304	0,5993	0,0834	0,025*
C7	0,07050 (4)	0,34425 (10)	-0,03834 (17)	0,0195 (3)
C5	0,11844 (4)	0,28455 (10)	-0,14557 (17)	0,0220 (3)
H5A	0,1271	0,2459	-0,2161	0,026*
C18	0,08057 (4)	0,22512 (11)	0,35952 (18)	0,0251 (3)
H18	0,0647	0,2700	0,2958	0,030*
C14	0,14603 (4)	-0,08134 (10)	0,55076 (17)	0,0220 (3)
H14A	0,1596	-0,1339	0,6227	0,026*
H14B	0,1539	-0,0842	0,4555	0,026*
H14C	0,1209	-0,0950	0,5309	0,026*
C9	0,07982 (4)	0,46494 (10)	0,16629 (17)	0,0212 (3)
H9	0,0953	0,5085	0,2359	0,025*
C22	0,04275 (4)	0,03950 (11)	0,66404 (19)	0,0268 (3)
H28	0,0331	-0,0062	0,7439	0,032*
C17	0,11508 (4)	0,22250 (11)	0,35030 (18)	0,0251 (3)
H17	0,1254	0,2727	0,2992	0,030*
C10	0,04469 (4)	0,46219 (11)	0,16904 (19)	0,0252 (3)
H10	0,0344	0,5064	0,2447	0,030*
C21	0,07736 (4)	0,03395 (10)	0,65311 (17)	0,0217 (3)
H21	0,0931	-0,0139	0,7239	0,026*
C11	0,02166 (4)	0,40022 (11)	0,06953 (19)	0,0257 (3)
H11	-0,0044	0,3983	0,0717	0,031*
C23	0,01981 (4)	0,10564 (12)	0,57279 (19)	0,0274 (3)
H23	-0,0043	0,1057	0,5750	0,033*

Tab. 52. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] NEA2P:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P1	0,01723 (18)	0,01574 (19)	0,01570 (19)	-0,00051 (13)	0,00387 (13)	0,00016 (12)
O1	0,0211 (5)	0,0179 (5)	0,0220 (5)	-0,0002 (4)	0,0042 (4)	0,0023 (4)
O3	0,0223 (5)	0,0175 (5)	0,0208 (5)	0,0014 (4)	0,0043 (4)	-0,0011 (4)
O6	0,0273 (5)	0,0270 (6)	0,0217 (6)	0,0035 (4)	0,0064 (4)	-0,0026 (4)
O5	0,0193 (5)	0,0214 (5)	0,0194 (5)	-0,0033 (4)	0,0037 (4)	0,0000 (4)

O2	0,0170 (5)	0,0283 (6)	0,0211 (5)	-0,0035 (4)	0,0052 (4)	-0,0015 (4)
N1	0,0175 (5)	0,0197 (6)	0,0168 (6)	-0,0003 (5)	0,0019 (5)	-0,0005 (5)
O4	0,0283 (5)	0,0300 (6)	0,0163 (5)	-0,0013 (4)	0,0051 (4)	0,0050 (4)
N2	0,0181 (6)	0,0206 (6)	0,0204 (6)	0,0034 (5)	0,0024 (5)	0,0025 (5)
C4	0,0215 (7)	0,0186 (7)	0,0181 (7)	0,0010 (5)	0,0055 (5)	0,0000 (5)
C15	0,0200 (6)	0,0169 (6)	0,0141 (6)	-0,0020 (5)	0,0036 (5)	0,0019 (5)
C12	0,0204 (7)	0,0232 (7)	0,0256 (8)	0,0045 (6)	0,0000 (6)	-0,0043 (5)
C8	0,0189 (6)	0,0159 (6)	0,0162 (7)	0,0034 (5)	0,0033 (5)	0,0001 (5)
C1	0,0171 (6)	0,0215 (7)	0,0134 (6)	-0,0008 (5)	0,0035 (5)	0,0001 (5)
C3	0,0197 (6)	0,0150 (6)	0,0144 (6)	0,0026 (5)	0,0032 (5)	0,0000 (5)
C19	0,0212 (7)	0,0197 (7)	0,0201 (7)	-0,0024 (5)	0,0034 (5)	0,0025 (5)
C6	0,0279 (7)	0,0188 (7)	0,0188 (7)	-0,0015 (5)	0,0019 (6)	-0,0044 (6)
C13	0,0176 (6)	0,0195 (7)	0,0159 (7)	0,0016 (5)	0,0049 (5)	0,0010 (5)
C24	0,0205 (7)	0,0255 (8)	0,0276 (8)	-0,0034 (6)	0,0016 (6)	0,0046 (6)
C20	0,0193 (6)	0,0168 (6)	0,0162 (7)	-0,0025 (5)	0,0040 (5)	0,0007 (5)
C16	0,0213 (7)	0,0219 (7)	0,0207 (7)	0,0017 (5)	0,0063 (5)	0,0015 (5)
C2	0,0236 (7)	0,0191 (7)	0,0209 (7)	-0,0016 (5)	0,0050 (5)	-0,0011 (5)
C7	0,0215 (7)	0,0178 (7)	0,0181 (7)	0,0036 (5)	0,0018 (5)	-0,0014 (5)
C5	0,0303 (7)	0,0174 (7)	0,0190 (7)	-0,0029 (5)	0,0069 (6)	-0,0006 (6)
C18	0,0283 (7)	0,0221 (7)	0,0238 (8)	0,0054 (6)	0,0034 (6)	0,0074 (6)
C14	0,0250 (7)	0,0200 (7)	0,0210 (7)	-0,0006 (5)	0,0047 (6)	0,0022 (5)
C9	0,0215 (7)	0,0189 (7)	0,0236 (8)	-0,0007 (5)	0,0057 (5)	-0,0005 (5)
C22	0,0246 (7)	0,0267 (8)	0,0314 (9)	0,0005 (6)	0,0111 (6)	-0,0018 (6)
C17	0,0287 (8)	0,0222 (7)	0,0251 (8)	0,0080 (6)	0,0075 (6)	0,0026 (6)
C10	0,0237 (7)	0,0233 (7)	0,0302 (8)	0,0007 (6)	0,0095 (6)	0,0030 (6)
C21	0,0226 (7)	0,0221 (7)	0,0212 (7)	0,0010 (6)	0,0065 (5)	0,0007 (5)
C11	0,0187 (7)	0,0251 (8)	0,0331 (9)	0,0064 (6)	0,0052 (6)	0,0006 (6)
C23	0,0183 (7)	0,0301 (8)	0,0347 (9)	-0,0048 (7)	0,0078 (6)	0,0001 (6)

### Geometrické parametry **NEA2P**

Tab. 53. Meziatomové vzdálenosti [Å]:

P1	-	O4	1,5140 (11)	C4	-	C5	1,416 (2)
P1	-	O1	1,5246 (10)	C4	-	H4	0,9616
P1	-	O3	1,5347 (10)	C15	-	C16	1,372 (2)
P1	-	O2	1,5888 (10)	C15	-	C20	1,4353 (18)
O6	-	H6B	0,87 (2)	C15	-	C13	1,5138 (18)
O6	-	H6C	0,90 (2)	C12	-	C11	1,365 (2)
O5	-	H5B	0,878 (19)	C12	-	C7	1,424 (2)
O5	-	H5C	0,890 (19)	C12	-	H12	0,9741
O2	-	H2G	0,85 (2)	C8	-	C9	1,423 (2)
N1	-	C1	1,4973 (17)	C8	-	C7	1,4255 (19)
N1	-	H1B	0,883 (19)	C8	-	C3	1,4391 (18)
N1	-	H1C	0,940 (19)	C1	-	C3	1,5129 (18)
N1	-	H1D	0,916 (19)	C1	-	C2	1,5246 (19)
N2	-	C13	1,4940 (17)	C1	-	H1A	0,8716
N2	-	H2D	0,938 (19)	C19	-	C18	1,418 (2)
N2	-	H2E	0,90 (2)	C19	-	C24	1,425 (2)
N2	-	H2F	0,862 (19)	C19	-	C20	1,4271 (19)
C4	-	C3	1,3732 (19)	C6	-	C5	1,363 (2)
				C6	-	C7	1,420 (2)

C6	-	H6A	0,9459	H2E	-	N2	-	H2F	112,2 (16)
C13	-	C14	1,5240 (19)	C3	-	C4	-	C5	121,60 (13)
C13	-	H13	1,004	C3	-	C4	-	H4	120,0
C24	-	C23	1,360 (2)	C5	-	C4	-	H4	118,4
C24	-	H24	1,0445	C16	-	C15	-	C20	119,57 (12)
C20	-	C21	1,424 (2)	C16	-	C15	-	C13	121,41 (12)
C16	-	C17	1,415 (2)	C20	-	C15	-	C13	118,98 (12)
C16	-	H16	0,9683	C11	-	C12	-	C7	121,31 (14)
C2	-	H2A	0,9842	C11	-	C12	-	H12	121,3
C2	-	H2B	1,0060	C7	-	C12	-	H12	117,4
C2	-	H2C	1,0427	C9	-	C8	-	C7	118,08 (12)
C5	-	H5A	0,9407	C9	-	C8	-	C3	123,30 (12)
C18	-	C17	1,364 (2)	C7	-	C8	-	C3	118,60 (13)
C18	-	H18	0,9693	N1	-	C1	-	C3	112,19 (11)
C14	-	H14A	1,0379	N1	-	C1	-	C2	109,06 (11)
C14	-	H14B	0,9595	C3	-	C1	-	C2	112,55 (11)
C14	-	H14C	0,9753	N1	-	C1	-	H1A	97,8
C9	-	C10	1,373 (2)	C3	-	C1	-	H1A	108,0
C9	-	H9	0,9767	C2	-	C1	-	H1A	116,5
C22	-	C21	1,373 (2)	C4	-	C3	-	C8	119,32 (12)
C22	-	C23	1,411 (2)	C4	-	C3	-	C1	121,50 (12)
C22	-	H28	1,0774	C8	-	C3	-	C1	119,17 (12)
C17	-	H17	0,9651	C18	-	C19	-	C24	121,21 (13)
C10	-	C11	1,410 (2)	C18	-	C19	-	C20	119,61 (13)
C10	-	H10	1,0510	C24	-	C19	-	C20	119,19 (14)
C21	-	H21	1,0242	C5	-	C6	-	C7	120,41 (13)
C11	-	H11	1,0186	C5	-	C6	-	H6A	120,2
C23	-	H23	0,9436	C7	-	C6	-	H6A	119,1
				N2	-	C13	-	C15	111,61 (11)
				N2	-	C13	-	C14	110,27 (11)
				C15	-	C13	-	C14	112,54 (11)
				N2	-	C13	-	H13	103,1
				C15	-	C13	-	H13	111,0
				C14	-	C13	-	H13	107,9
				C23	-	C24	-	C19	121,21 (14)
				C23	-	C24	-	H24	125,5
				C19	-	C24	-	H24	113,3
				C21	-	C20	-	C19	117,85 (13)
				C21	-	C20	-	C15	123,39 (12)
				C19	-	C20	-	C15	118,75 (13)
				C15	-	C16	-	C17	121,13 (13)
				C15	-	C16	-	H16	121,7
				C17	-	C16	-	H16	117,0
				C1	-	C2	-	H2A	108,3
				C1	-	C2	-	H2B	109,0
				H2A	-	C2	-	H2B	111,8
				C1	-	C2	-	H2C	110,6
				H2A	-	C2	-	H2C	111,8
				H2B	-	C2	-	H2C	105,3
				C6	-	C7	-	C12	121,12 (13)

Tab. 54. Valenční úhly [°]:

O4	-	P1	-	O1	113,31 (6)
O4	-	P1	-	O3	111,97 (6)
O1	-	P1	-	O3	110,75 (6)
O4	-	P1	-	O2	103,75 (6)
O1	-	P1	-	O2	109,17 (6)
O3	-	P1	-	O2	107,46 (6)
H6B	-	O6	-	H6C	104,2 (17)
H5B	-	O5	-	H5C	103,3 (15)
P1	-	O2	-	H2G	116,6 (12)
C1	-	N1	-	H1B	107,9 (11)
C1	-	N1	-	H1C	112,4 (10)
H1B	-	N1	-	H1C	108,2 (15)
C1	-	N1	-	H1D	115,0 (10)
H1B	-	N1	-	H1D	105,4 (15)
H1C	-	N1	-	H1D	107,5 (15)
C13	-	N2	-	H2D	108,9 (10)
C13	-	N2	-	H2E	112,8 (11)
H2D	-	N2	-	H2E	111,1 (15)
C13	-	N2	-	H2F	107,8 (12)
H2D	-	N2	-	H2F	103,5 (16)

C6 - C7 - C8	119,84 (13)	C2 - C1 - C3 - C4	98,09 (15)
C12 - C7 - C8	119,04 (13)	N1 - C1 - C3 - C8	155,77 (12)
C6 - C5 - C4	120,20 (13)	C2 - C1 - C3 - C8	-80,77 (15)
C6 - C5 - H5A	120,6	C16 - C15 - C13 - N2	24,21 (18)
C4 - C5 - H5A	119,2	C20 - C15 - C13 - N2	-158,12 (12)
C17 - C18 - C19	120,34 (13)	C16 - C15 - C13 - C14	-100,39 (15)
C17 - C18 - H18	119,6	C20 - C15 - C13 - C14	77,28 (16)
C19 - C18 - H18	120,1	C18 - C19 - C24 - C23	-178,80 (15)
C13 - C14 - H14A	111,2	C20 - C19 - C24 - C23	0,9 (2)
C13 - C14 - H14B	112,4	C18 - C19 - C20 - C21	179,13 (13)
H14A - C14 - H14B	107,3	C24 - C19 - C20 - C21	-0,5 (2)
C13 - C14 - H14C	107,3	C18 - C19 - C20 - C15	-0,3 (2)
H14A - C14 - H14C	109,4	C24 - C19 - C20 - C15	-179,97 (13)
H14B - C14 - H14C	109,2	C16 - C15 - C20 - C21	-177,85 (13)
C10 - C9 - C8	121,21 (13)	C13 - C15 - C20 - C21	4,4 (2)
C10 - C9 - H9	119,3	C16 - C15 - C20 - C19	1,5 (2)
C8 - C9 - H9	119,5	C13 - C15 - C20 - C19	-176,17 (12)
C21 - C22 - C23	120,41 (14)	C20 - C15 - C16 - C17	-1,8 (2)
C21 - C22 - H28	119,9	C13 - C15 - C16 - C17	175,88 (13)
C23 - C22 - H28	119,7	C5 - C6 - C7 - C12	-178,19 (13)
C18 - C17 - C16	120,58 (14)	C5 - C6 - C7 - C8	1,5 (2)
C18 - C17 - H17	121,5	C11 - C12 - C7 - C6	179,84 (14)
C16 - C17 - H17	116,8	C11 - C12 - C7 - C8	0,2 (2)
C9 - C10 - C11	120,53 (14)	C9 - C8 - C7 - C6	179,35 (13)
C9 - C10 - H10	120,8	C3 - C8 - C7 - C6	-2,04 (19)
C11 - C10 - H10	118,7	C9 - C8 - C7 - C12	-0,99 (19)
C22 - C21 - C20	121,27 (14)	C3 - C8 - C7 - C12	177,62 (12)
C22 - C21 - H21	117,4	C7 - C6 - C5 - C4	0,4 (2)
C20 - C21 - H21	121,3	C3 - C4 - C5 - C6	-1,6 (2)
C12 - C11 - C10	119,82 (13)	C24 - C19 - C18 - C17	178,92 (14)
C12 - C11 - H11	119,8	C20 - C19 - C18 - C17	-0,8 (2)
C10 - C11 - H11	120,4	C7 - C8 - C9 - C10	0,9 (2)
C24 - C23 - C22	120,07 (14)	C3 - C8 - C9 - C10	-177,64 (13)
C24 - C23 - H23	119,8	C19 - C18 - C17 - C16	0,6 (2)
C22 - C23 - H23	120,0	C15 - C16 - C17 - C18	0,7 (2)
		C8 - C9 - C10 - C11	0,0 (2)
		C23 - C22 - C21 - C20	0,7 (2)
		C19 - C20 - C21 - C22	-0,2 (2)
		C15 - C20 - C21 - C22	179,17 (14)
		C7 - C12 - C11 - C10	0,7 (2)
		C9 - C10 - C11 - C12	-0,8 (2)
		C19 - C24 - C23 - C22	-0,4 (2)
		C21 - C22 - C23 - C24	-0,4 (2)

Tab. 55. Torsní úhly [°]:

C5 - C4 - C3 - C8	1,0 (2)
C5 - C4 - C3 - C1	-177,85 (12)
C9 - C8 - C3 - C4	179,35 (13)
C7 - C8 - C3 - C4	0,82 (19)
C9 - C8 - C3 - C1	-1,8 (2)
C7 - C8 - C3 - C1	179,70 (12)
N1 - C1 - C3 - C4	-25,37 (18)

Tab. 56. Vodíkové vazby [Å, °] **NEA2P**:

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D..A)	<DHA
O6-H6B...O2 <sup>i</sup>	0,87 (2)	2,05 (2)	2,8411 (16)	151,3 (18)
O6-H6B...O4 <sup>i</sup>	0,87 (2)	2,58 (2)	3,3214 (16)	144,0 (16)

O6-H6C...O4 <sup>ii</sup>	0,90 (2)	1,81 (2)	2,7026 (15)	170,9 (18)
O5-H5B...O3 <sup>iii</sup>	0,878 (19)	1,840 (19)	2,7130 (14)	172,9 (17)
O5-H5C...O4	0,890 (19)	1,755 (19)	2,6428 (15)	175,8 (17)
O2-H2G...O1 <sup>i</sup>	0,85 (2)	1,74 (2)	2,5818 (15)	176,1 (18)
N1-H1B...O5 <sup>iv</sup>	0,883 (19)	1,927 (19)	2,8060 (16)	173,7 (17)
N1-H1C...O5 <sup>v</sup>	0,940 (19)	1,910 (19)	2,8427 (16)	170,8 (16)
N1-H1D...O1	0,916 (19)	1,834 (19)	2,7223 (16)	162,9 (16)
N2-H2D...O6	0,938 (19)	1,828 (19)	2,7612 (17)	173,2 (16)
N2-H2E...O3	0,90 (2)	2,04 (2)	2,9331 (17)	170,5 (16)
N2-H2F...O3 <sup>vi</sup>	0,862 (19)	1,92 (2)	2,7550 (16)	162,9 (17)

#### Ekvivalentní posice

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

#### NEA2P

IR (DRIFTS): 3486 (vw); 3400 – 2000 (br)  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH}^+)$ ; 3059 (m)  $\nu(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{CH})$ ; 2993 (m)  $\nu(\text{CH})$ ; 2943 (m); 2902 (m); 2841 (m); 1966 (vw); 1957 (vw); 1931 (vw); 1900 (vw); 1839 (vw); 1815 (vw); 1785 (vw); 1726 (vw); 1648 (w); 1599 (w); 1568 (m); 1551 (m); 1510 (w); 1446 (w); 1382 (w); 1369 (vw); 1348 (w); 1339 (vw); 1319 (w); 1263 (w); 1251 (w); 1222 (w); 1178 (w); 1168 (sh); 1141 (vw); 1104 (sh); 1078 (s); 1045 (s); 1030 (sh); 1016 (m); 974 (s); 920 (w); 881 (w); 867 (w); 804 (m); 791 (w); 778 (s); 742 (w); 736 (sh); 707 (vw); 648 (vw); 613 (w); 566 (sh); 555 (m); 530 (w); 497 (vw); 471 (w); 443 (w).

Raman: 3061 (w); 3002 (vw); 2944 (w); 1624 (vw); 1581 (w); 1512 (vw); 1437 (w); 1401 (w); 1368 (s); 1320 (vw); 1253 (vw); 1169 (vw); 1142 (vw); 1106 (vw); 1076 (vw); 1031 (vw); 989 (vw); 955 (vw); 899 (vw); 828 (w); 792 (vw); 707 m; 649 (vw); 613 (vw); 569 (vw); 530 (w)  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ; 498 (w)  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ; 472 (vw); 444 (vw); 405 (vw).

#### Dihydrogenfosforečnan fenylamonia (AnP)

Anilin (2,05 g, 22,0 mmol) byl rozptýlen ve vodě (30 ml) intenzivním magnetickým mícháním. K jeho emulsi byla pomalu přikapána  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (77,6 ml o  $c_M = 0,283$  mol/l), přičemž se vylučovala bílá pevná fáze, poněkud zabarvená nečistotami výchozího anilinu. Směs byla mírně zahřáta (50 °C) a zředěna ještě methanolem (70 ml) do úplného rozpuštění pevné fáze. Poté byl roztok zfiltrován přes aktivní uhlí na žlutém filtračním papíře a filtrát zahuštěn na RVO asi na třetinu původního objemu. Roztok byl umístěn v krystalizační misce do exsikátoru nad KOH a při každodenním zavádění čerstvé inertní atmosféry  $\text{N}_2$  ponechán za laboratorní teploty. Vylučovaly se měřitelné monokrystaly (část odseparována) a krystalizace byla ukončena při zahuštění asi na 10 ml. Krystalický podíl byl zachycen na fritě S2, promyt ledovou vodou a sušen volně na vzduchu. Látka nebyla za normálních podmínek stálá.

## Rentgenová difrakce AnP

### Krystalografická data

$C_6H_{10}NO_4P$

$M_r = 191,12$

Trojklonná,  $P\bar{1}$  (No. 2)

Hallův symbol: -P 1

$a = 8,8040$  (3) Å

$b = 10,4220$  (4) Å

$c = 14,0890$  (6) Å

$\alpha = 86,418$  (2)

$\beta = 75,8890$  (19)

$\gamma = 83,016$  (2)

$V = 1243,71$  (8) Å<sup>3</sup>

$Z = 6$

$F_{000} = 600$

$D_x = 1,531$  gcm<sup>-3</sup>

Mo K $\alpha$

$\lambda = 0,71073$  Å

Mřížkové parametry z 6381 reflexí

$\theta = 1,00^\circ$ - $29,13^\circ$

$\mu = 0,306$  mm<sup>-1</sup>

$T = 150$  K

bezbarvý kvádr

$0,05 \times 0,18 \times 0,18$  mm

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$T = 150$  K

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

12188 naměřených reflexí

6685 nezávislých reflexí

3831 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0464$

$\theta_{min} = 1,49^\circ$

$\theta_{max} = 29,14^\circ$

$h = -12 \rightarrow 11$

$k = -14 \rightarrow 13$

$l = -19 \rightarrow 19$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0475$

$wR(F^2) = 0,1067$

$S = 1,008$

6685 reflexí

401 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0572P)^2 + 0,0000P]^{-1}$

kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$

$\Delta\rho_{max} = 0,340$  eÅ<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -0,411$  eÅ<sup>-3</sup>

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,0035 (9)



Tab. 57. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

AnP:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
P1	0,35962 (7)	0,41035 (5)	0,89870 (4)	0,01639 (15)
P2	-0,01357 (7)	0,56754 (5)	0,76784 (4)	0,01678 (15)
P3	-0,31409 (7)	0,41839 (5)	0,56614 (4)	0,01578 (15)
O1	-0,0434 (2)	0,62860 (16)	0,66924 (13)	0,0242 (4)
O7	0,52145 (18)	0,37930 (15)	0,83437 (11)	0,0226 (4)
H1D	0,026 (3)	0,617 (3)	0,628 (2)	0,039 (9)*
O10	-0,29010 (19)	0,35922 (15)	0,66655 (12)	0,0218 (4)
H10B	-0,371 (3)	0,367 (2)	0,716 (2)	0,035 (8)*
O11	-0,15405 (17)	0,40094 (14)	0,49673 (11)	0,0207 (4)
O8	0,30076 (17)	0,55386 (13)	0,89742 (11)	0,0202 (4)
O6	0,37221 (19)	0,35958 (15)	1,00323 (12)	0,0222 (4)
H6B	0,300 (3)	0,383 (2)	1,050 (2)	0,035 (8)*
O12	-0,38484 (17)	0,55857 (13)	0,57424 (11)	0,0198 (4)
O9	-0,43140 (19)	0,33494 (14)	0,53790 (13)	0,0238 (4)
H9B	-0,485 (3)	0,375 (3)	0,499 (2)	0,054 (10)*
O2	0,0988 (2)	0,65564 (15)	0,79651 (14)	0,0267 (4)
H2E	0,152 (4)	0,613 (3)	0,830 (2)	0,054 (10)*
O4	0,06424 (19)	0,42981 (14)	0,75624 (12)	0,0252 (4)
N1	-0,4345 (3)	0,65929 (18)	0,75963 (17)	0,0190 (4)
H1A	-0,356 (3)	0,632 (2)	0,7820 (18)	0,025 (7)*
H1B	-0,421 (3)	0,624 (2)	0,697 (2)	0,040 (8)*
H1C	-0,512 (3)	0,632 (2)	0,799 (2)	0,033 (8)*
O5	0,23807 (19)	0,33059 (14)	0,87214 (13)	0,0252 (4)
H5B	0,180 (4)	0,371 (3)	0,828 (2)	0,069 (10)*
N2	-0,7696 (3)	0,67923 (19)	1,07885 (19)	0,0230 (5)
H2B	-0,750 (3)	0,646 (3)	1,023 (2)	0,037 (9)*
H2C	-0,689 (3)	0,658 (2)	1,111 (2)	0,044 (9)*
H2D	-0,848 (4)	0,643 (3)	1,122 (2)	0,053 (10)*
N3	-0,1102 (3)	0,67355 (18)	0,43235 (17)	0,0192 (4)
H3A	-0,092 (3)	0,644 (2)	0,370 (2)	0,031 (8)*
H3B	-0,029 (3)	0,643 (2)	0,4538 (19)	0,029 (7)*
H3C	-0,188 (3)	0,640 (2)	0,4721 (18)	0,021 (7)*
O3	-0,17186 (18)	0,57885 (15)	0,83840 (11)	0,0259 (4)
C13	-0,1337 (3)	0,81545 (19)	0,43475 (17)	0,0174 (5)
C10	-0,5156 (3)	1,0668 (2)	0,74570 (17)	0,0244 (5)
H10A	-0,5331	1,1540	0,7391	0,030*
C2	-0,9407 (3)	0,8819 (2)	1,12365 (17)	0,0215 (5)
H2A	-1,0193	0,8305	1,1706	0,035*
C9	-0,6251 (3)	0,9926 (2)	0,72751 (17)	0,0246 (5)
H9A	-0,7158	1,0359	0,7097	0,021*
C1	-0,8024 (3)	0,8203 (2)	1,06886 (17)	0,0185 (5)
C12	-0,3514 (3)	0,8730 (2)	0,77348 (17)	0,0226 (5)
H12	-0,2607	0,8314	0,7926	0,017*
C14	-0,2689 (3)	0,8760 (2)	0,49321 (17)	0,0222 (5)
H14	-0,3515	0,8251	0,5356	0,043*
C11	-0,3793 (3)	1,0070 (2)	0,76877 (18)	0,0254 (6)

H11	-0.3011	1,0557	0,7810	0,035*
C7	-0.4622 (3)	0,8008 (2)	0,75504 (16)	0,0167 (5)
C15	-0.2870 (3)	1,0099 (2)	0,49549 (18)	0,0248 (5)
H15	-0.3774	1,0563	0,5360	0,022*
C8	-0.5986 (3)	0,8583 (2)	0,73134 (17)	0,0212 (5)
H8	-0.6731	0,8085	0,7186	0,023*
C17	-0.0361 (3)	1,0180 (2)	0,38171 (18)	0,0234 (5)
H17	0,0510	1,0706	0,3425	0,015*
C18	-0.0153 (3)	0,8838 (2)	0,37890 (17)	0,0213 (5)
H18	0,0783	0,8389	0,3391	0,017*
C5	-0.7195 (3)	1,0224 (2)	0,99946 (17)	0,0260 (6)
H5A	-0.6405	1,0705	0,9584	0,044*
C4	-0.8573 (3)	1,0856 (2)	1,05379 (17)	0,0242 (6)
H4	-0.8746	1,1774	1,0487	0,015*
C16	-0.1720 (3)	1,0806 (2)	0,43983 (18)	0,0235 (5)
H16	-0.1802	1,1668	0,4396	0,035*
C3	-0.9669 (3)	1,0162 (2)	1,11605 (18)	0,0251 (6)
H3A	-1.0575	1,0608	1,1551	0,024*
C6	-0.6909 (3)	0,8889 (2)	1,00678 (17)	0,0239 (5)
H6	-0.5976	0,8448	0,9718	0,020*

Tab. 58. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] AnP:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P1	0,0170 (3)	0,0175 (3)	0,0145 (3)	0,0003 (2)	-0,0034 (2)	-0,0023 (2)
P2	0,0172 (3)	0,0191 (3)	0,0138 (3)	0,0007 (2)	-0,0035 (2)	-0,0025 (2)
P3	0,0168 (3)	0,0158 (3)	0,0146 (3)	-0,0001 (2)	-0,0037 (2)	-0,0017 (2)
O1	0,0193 (9)	0,0340 (10)	0,0155 (10)	0,0026 (8)	-0,0012 (8)	0,0043 (8)
O7	0,0214 (9)	0,0288 (9)	0,0142 (9)	-0,0010 (7)	0,0001 (7)	0,0015 (7)
O10	0,0189 (9)	0,0300 (9)	0,0132 (9)	0,0026 (7)	-0,0012 (7)	0,0029 (7)
O11	0,0195 (8)	0,0237 (8)	0,0166 (9)	0,0007 (7)	-0,0012 (7)	-0,0009 (7)
O8	0,0243 (9)	0,0157 (8)	0,0225 (9)	-0,0008 (7)	-0,0094 (7)	-0,0019 (7)
O6	0,0205 (9)	0,0290 (9)	0,0136 (9)	0,0019 (7)	-0,0009 (7)	0,0026 (7)
O12	0,0237 (9)	0,0155 (8)	0,0213 (9)	-0,0036 (7)	-0,0082 (7)	0,0005 (6)
O9	0,0254 (9)	0,0167 (8)	0,0339 (11)	0,0010 (7)	-0,0149 (8)	-0,0046 (7)
O2	0,0281 (10)	0,0172 (8)	0,0402 (12)	0,0019 (8)	-0,0183 (9)	-0,0039 (7)
O4	0,0345 (10)	0,0182 (8)	0,0271 (10)	-0,0027 (7)	-0,0170 (8)	0,0023 (7)
N1	0,0185 (11)	0,0188 (10)	0,0192 (12)	-0,0014 (9)	-0,0032 (10)	-0,0017 (9)
O5	0,0296 (10)	0,0175 (8)	0,0339 (11)	0,0040 (7)	-0,0170 (8)	-0,0067 (7)
N2	0,0307 (13)	0,0179 (10)	0,0228 (13)	-0,0028 (9)	-0,0115 (11)	-0,0006 (9)
N3	0,0224 (12)	0,0157 (10)	0,0203 (12)	0,0004 (9)	-0,0065 (10)	-0,0025 (9)
O3	0,0220 (9)	0,0397 (10)	0,0146 (9)	0,0006 (7)	-0,0014 (7)	-0,0048 (8)
C13	0,0200 (12)	0,0145 (10)	0,0187 (13)	-0,0012 (9)	-0,0074 (10)	0,0004 (9)
C10	0,0323 (14)	0,0168 (11)	0,0215 (13)	-0,0026 (10)	-0,0011 (11)	-0,0028 (10)
C2	0,0227 (13)	0,0211 (11)	0,0213 (13)	0,0006 (10)	-0,0052 (10)	-0,0050 (10)
C9	0,0265 (13)	0,0236 (12)	0,0219 (14)	0,0022 (10)	-0,0044 (11)	-0,0005 (10)
C1	0,0218 (12)	0,0178 (11)	0,0180 (13)	-0,0022 (9)	-0,0089 (10)	-0,0006 (9)
C12	0,0210 (12)	0,0255 (12)	0,0223 (14)	-0,0015 (10)	-0,0063 (10)	-0,0039 (10)
C14	0,0220 (12)	0,0225 (12)	0,0208 (13)	-0,0004 (10)	-0,0021 (10)	-0,0033 (10)
C11	0,0268 (13)	0,0234 (12)	0,0272 (14)	-0,0041 (10)	-0,0047 (11)	-0,0098 (11)
C7	0,0199 (11)	0,0167 (11)	0,0117 (12)	-0,0030 (9)	0,0001 (9)	-0,0019 (9)

C15	0.0252 (13)	0,0238 (12)	0,0236 (14)	-0.0067 (10)	-0,0046 (11)	0,0050 (10)
C8	0.0224 (13)	0,0221 (12)	0,0203 (13)	-0.0005 (10)	-0,0050 (10)	-0,0073 (10)
C17	0.0228 (13)	0,0221 (12)	0,0259 (14)	0,0016 (10)	-0,0057 (11)	-0,0068 (10)
C18	0.0212 (12)	0,0219 (12)	0,0200 (13)	-0.0015 (10)	-0,0035 (10)	-0,0018 (10)
C5	0.0305 (14)	0,0275 (13)	0,0207 (14)	0,0055 (11)	-0,0047 (11)	-0,0117 (11)
C4	0.0331 (14)	0,0166 (11)	0,0259 (14)	0,0006 (10)	-0,0130 (12)	-0,0028 (10)
C16	0.0295 (14)	0,0155 (11)	0,0264 (14)	-0.0028 (10)	-0,0091 (11)	0,0003 (10)
C3	0.0220 (13)	0,0269 (13)	0,0262 (14)	-0.0055 (11)	-0,0067 (11)	0,0024 (10)
C6	0.0222 (13)	0,0288 (13)	0,0198 (13)	-0.0033 (10)	-0,0030 (10)	-0,0023 (10)

### Geometrické parametry AnP

Tab. 59. Meziatomové vzdálenosti [Å]:

				C2	-	H2A	1,0128
P1	-	O7	1,5003 (16)	C9	-	C8	1,390 (3)
P1	-	O8	1,5226 (15)	C9	-	H9A	0,9485
P1	-	O5	1,5577 (16)	C1	-	C6	1,383 (3)
P1	-	O6	1,5586 (17)	C12	-	C7	1,383 (3)
P2	-	O3	1,4978 (16)	C12	-	C11	1,389 (3)
P2	-	O4	1,5139 (16)	C12	-	H12	0,9507
P2	-	O1	1,5589 (17)	C14	-	C15	1,387 (3)
P2	-	O2	1,5643 (17)	C14	-	H14	1,0046
P3	-	O11	1,5043 (15)	C11	-	H11	0,9561
P3	-	O12	1,5167 (15)	C7	-	C8	1,381 (3)
P3	-	O10	1,5592 (16)	C15	-	C16	1,380 (3)
P3	-	O9	1,5631 (16)	C15	-	H15	0,9554
O1	-	H1D	0,74 (3)	C8	-	H8	0,9403
O10	-	H10B	0,87 (3)	C17	-	C16	1,388 (3)
O6	-	H6B	0,83 (3)	C17	-	C18	1,391 (3)
O9	-	H9B	0,86 (3)	C17	-	H17	1,0252
O2	-	H2E	0,82 (3)	C18	-	H18	0,9622
N1	-	C7	1,465 (3)	C5	-	C4	1,381 (3)
N1	-	H1A	0,84 (3)	C5	-	C6	1,386 (3)
N1	-	H1B	0,95 (3)	C5	-	H5A	0,9604
N1	-	H1C	0,84 (3)	C4	-	C3	1,379 (3)
O5	-	H5B	0,95 (3)	C4	-	H4	0,9515
N2	-	C1	1,468 (3)	C16	-	H16	0,8928
N2	-	H2B	0,85 (3)	C3	-	H3A	0,9395
N2	-	H2C	0,93 (3)	C6	-	H6	0,9314
N2	-	H2D	0,91 (3)				
N3	-	C13	1,469 (3)				
N3	-	H3A	0,92 (3)				
N3	-	H3B	0,87 (3)				
N3	-	H3C	0,87 (2)				
C13	-	C14	1,377 (3)				
C13	-	C18	1,387 (3)				
C10	-	C11	1,384 (3)				
C10	-	C9	1,386 (3)				
C10	-	H10A	0,9058				
C2	-	C1	1,380 (3)				
C2	-	C3	1,393 (3)				

Tab. 60. Valenční úhly [°]:

O7	-	P1	-	O8	113,27 (9)
O7	-	P1	-	O5	111,52 (9)
O8	-	P1	-	O5	109,88 (9)
O7	-	P1	-	O6	105,23 (9)
O8	-	P1	-	O6	111,51 (9)
O5	-	P1	-	O6	105,06 (9)
O3	-	P2	-	O4	113,44 (9)
O3	-	P2	-	O1	105,25 (10)
O4	-	P2	-	O1	111,66 (10)
O3	-	P2	-	O2	111,21 (10)



C10 - C9 - C8 - C7	1,0 (3)	C18 - C17 - C16 - C15	0,3 (3)
C14 - C13 - C18 - C17	-0,8 (3)	C5 - C4 - C3 - C2	-0,9 (4)
N3 - C13 - C18 - C17	-179,3 (2)	C1 - C2 - C3 - C4	0,9 (3)
C16 - C17 - C18 - C13	0,5 (3)	C2 - C1 - C6 - C5	-0,2 (3)
C6 - C5 - C4 - C3	0,3 (4)	N2 - C1 - C6 - C5	-178,1 (2)
C14 - C15 - C16 - C17	-0,7 (4)	C4 - C5 - C6 - C1	0,2 (3)

Tab. 62. Vodíkové vazby [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] **AnP**:

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H..A})$	$d(\text{D..A})$	$\angle\text{DHA}$
N1-H1A...O3 <sup>i</sup>	0,84 (3)	1,98 (3)	2,819 (3)	176 (2)
N1-H1B...O12	0,95 (3)	1,85 (3)	2,791 (3)	177 (2)
N1-H1C...O8	0,84 (3)	2,09 (3)	2,925 (3)	177 (2)
N2-H2B...O8 <sup>ii</sup>	0,85 (3)	1,99 (3)	2,841 (3)	175 (2)
N2-H2C...O7	0,93 (3)	1,82 (3)	2,743 (3)	176 (2)
N2-H2D...O4 <sup>i</sup>	0,91 (3)	2,39 (3)	3,296 (3)	173 (3)
N3-H3A...O4 <sup>iii</sup>	0,92 (3)	1,93 (3)	2,848 (3)	175 (2)
N3-H3B...O11 <sup>iv</sup>	0,87 (3)	1,90 (3)	2,759 (3)	172 (2)
N3-H3C...O12	0,87 (2)	2,19 (3)	3,054 (3)	179 (2)
O10-H10B...O7	0,87 (3)	1,70 (3)	2,540 (2)	160 (3)
O1-H1D...O11 <sup>iii</sup>	0,74 (3)	1,84 (3)	2,562 (2)	163 (3)
O2-H2E...O8	0,82 (3)	1,82 (3)	2,626 (2)	165 (3)
O5-H5B...O4	0,95 (3)	1,64 (3)	2,588 (2)	173 (3)
O6-H6B...O3 <sup>v</sup>	0,83 (3)	1,73 (3)	2,547 (2)	170 (3)
O9-H9B...O12 <sup>iii</sup>	0,86 (3)	1,78 (3)	2,634 (2)	172 (3)

Ekvivalentní posice

(i) [ -1+x, y, z ]	(iv) [ -x, 1-y, 1-z ]
(ii) [ 1-x, 1-y, -z ]	(v) [ 2-x, 1-y, -z ]
(iii) [ 1-x, 1-y, 1-z ]	

### **Rezoluce racemátu 1-(1-naftyl)ethylaminu – příprava hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-naftyl)ethylamonia**

Racemát 1-(1-naftyl)ethylaminu (0,139 g, 0,814 mmol) byl rozpuštěn v soustavě ethanol – voda 1 : 1 (20 ml). Do roztoku bylo přidáno ekvivalentní množství L-vinné kyseliny (0,122 g, 0,814 mmol) a poté byl ponechán volně v laboratoři. Během samovolného odpařování se začaly jako první vylučovat poměrně velké krystaly tvarem dobře zařaditelné ke kosočtverečné soustavě. Ty byly v průběhu krystalizace ručně separovány od menších a méně dobře vyvinutých tvarů. Poté byly znovu rozpuštěny ve vodě a krystalizací v lednici se získaly menší krystalky vhodné pro rtg difrakci.

## Rentgenová difrakce hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia

### Krystalografická data

$C_{16}H_{23}NO_8$

$M_r = 357,35$

Kosočtverečná,  $P2_12_12_1$  (No. 19)

Hallův symbol: P 2ac 2ab

$a = 7,6240$  (2) Å

$b = 7,7030$  (2) Å

$c = 29,5700$  (8) Å

$V = 1736,58$  (8) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F_{000} = 760$

$D_x = 1,367$  gcm<sup>-3</sup>

Mo K $\alpha$

$\lambda = 0,71073$  Å

Mřížkové parametry z 2296 reflexí

$\theta = 1,00^\circ$ -27,48°

$\mu = 0,110$  mm<sup>-1</sup>

$T = 150$  K

bezbarvé prisma

0,68 × 0,30 × 0,35 mm

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lamp

Monochromátor: grafit

$T = 150$  K

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

3947 naměřených reflexí

3947 nezávislých reflexí

3781 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0000$

$\theta_{min} = 2,73^\circ$

$\theta_{max} = 27,52^\circ$

$h = -9 \rightarrow 9$

$k = -9 \rightarrow 10$

$l = -38 \rightarrow 38$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0269$

$wR(F^2) = 0,0667$

$S = 1,047$

3947 reflexí

257 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze

sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0318P)^2 + 0,4185P]^{-1}$

kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,000$

$\Delta\rho_{max} = 0,237$  eÅ<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -0,151$  eÅ<sup>-3</sup>

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,016 (3)

Tab. 63. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O3	0,67024 (11)	0,60948 (11)	0,04607 (3)	0,02128 (19)
H3	0,791 (2)	0,584 (2)	0,0386 (5)	0,026*
O6	0,29810 (11)	0,47975 (12)	-0,01345 (3)	0,01957 (18)
H6A	0,240 (2)	0,387 (2)	-0,0097 (5)	0,023*
O7	-0,01694 (10)	0,55522 (12)	0,02318 (3)	0,02045 (19)
O1	0,96058 (13)	0,26150 (14)	0,09812 (3)	0,0259 (2)
H1A	1,063 (2)	0,271 (2)	0,0905 (6)	0,031*
H1B	0,909 (2)	0,295 (2)	0,0778 (6)	0,031*
O8	0,10068 (11)	0,75011 (11)	0,07080 (3)	0,02155 (18)
O5	0,30892 (12)	0,33522 (12)	0,07570 (3)	0,0264 (2)
H5A	0,375 (2)	0,247 (2)	0,0699 (6)	0,032*
O2	0,42639 (13)	0,98342 (12)	0,07101 (3)	0,0261 (2)
H2A	0,321 (2)	0,921 (2)	0,0743 (5)	0,031*
H2B	0,459 (2)	0,981 (2)	0,0447 (6)	0,031*
O4	0,64441 (11)	0,31960 (11)	0,04900 (3)	0,0255 (2)
C8	0,78193 (15)	0,02936 (15)	0,23207 (4)	0,0176 (2)
C15	0,29579 (14)	0,58295 (14)	0,02572 (4)	0,0148 (2)
H15	0,3663	0,6909	0,0186	0,018*
C1	0,80927 (15)	-0,11948 (15)	0,15556 (4)	0,0183 (2)
H1F	0,9304	-0,1301	0,1636	0,022*
C7	0,71143 (15)	0,16474 (15)	0,25957 (4)	0,0200 (2)
C13	0,58356 (15)	0,46512 (15)	0,05218 (4)	0,0174 (2)
C11	0,86757 (16)	0,05082 (18)	0,32486 (4)	0,0240 (3)
H11	0,8930	0,0614	0,3564	0,029*
C2	0,71129 (17)	-0,29125 (16)	0,15967 (4)	0,0240 (3)
H2C	0,5953	-0,2766	0,1455	0,029*
H2D	0,7102	-0,3235	0,1888	0,029*
H2E	0,7788	-0,3893	0,1423	0,029*
N1	0,81223 (14)	-0,06590 (14)	0,10686 (3)	0,0194 (2)
H1C	0,706 (2)	-0,070 (2)	0,0939 (5)	0,023*
H1D	0,856 (2)	0,042 (2)	0,1035 (5)	0,023*
H1E	0,884 (2)	-0,138 (2)	0,0910 (5)	0,023*
C14	0,39229 (15)	0,49353 (15)	0,06501 (4)	0,0164 (2)
H14	0,3919	0,5665	0,0916	0,020*
C16	0,11108 (14)	0,63515 (14)	0,04123 (4)	0,0157 (2)
C12	0,75877 (16)	0,17145 (17)	0,30618 (4)	0,0226 (3)
H12	0,7111	0,2623	0,3229	0,027*
C4	0,61697 (16)	0,14341 (16)	0,16844 (4)	0,0225 (3)
H4	0,5865	0,1441	0,1374	0,027*
C5	0,54843 (17)	0,27663 (17)	0,19602 (5)	0,0257 (3)
H5B	0,4691	0,3575	0,1847	0,031*
C9	0,89599 (16)	-0,09316 (16)	0,25261 (4)	0,0215 (2)
H9	0,9449	-0,1868	0,2328	0,026*
C3	0,73349 (14)	0,02372 (15)	0,18519 (4)	0,0173 (2)
C6	0,59621 (17)	0,28828 (16)	0,24045 (5)	0,0248 (3)
H6B	0,5495	0,3761	0,2634	0,030*

C10	0,93720 (17)	-0,08332 (18)	0,29776 (4)	0,0248 (3)
H10	1,0206	-0,1606	0,3136	0,030*

Tab. 64. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
O3	0,0136 (4)	0,0201 (4)	0,0301 (5)	0,0005 (4)	0,0029 (3)	-0,0003 (3)
O6	0,0198 (4)	0,0217 (4)	0,0172 (4)	-0,0043 (3)	0,0026 (3)	-0,0026 (3)
O7	0,0128 (4)	0,0253 (4)	0,0233 (4)	0,0012 (4)	-0,0004 (3)	-0,0015 (3)
O1	0,0199 (4)	0,0304 (5)	0,0273 (5)	0,0049 (4)	-0,0014 (4)	-0,0039 (4)
O8	0,0202 (4)	0,0227 (4)	0,0218 (4)	-0,0033 (4)	0,0024 (3)	0,0045 (3)
O5	0,0185 (4)	0,0189 (4)	0,0418 (6)	0,0105 (4)	0,0062 (4)	0,0023 (3)
O2	0,0290 (5)	0,0264 (5)	0,0230 (5)	-0,0052 (4)	0,0024 (4)	-0,0042 (4)
O4	0,0169 (4)	0,0199 (4)	0,0397 (5)	-0,0011 (4)	0,0019 (4)	0,0029 (3)
C8	0,0152 (5)	0,0193 (5)	0,0183 (5)	-0,0011 (4)	0,0021 (4)	-0,0011 (4)
C15	0,0131 (5)	0,0158 (5)	0,0156 (5)	-0,0015 (4)	0,0011 (4)	0,0006 (4)
C1	0,0181 (5)	0,0219 (6)	0,0149 (5)	-0,0001 (4)	0,0000 (4)	0,0012 (5)
C7	0,0160 (5)	0,0228 (5)	0,0211 (6)	-0,0038 (5)	0,0034 (5)	-0,0034 (5)
C13	0,0144 (5)	0,0207 (5)	0,0171 (5)	-0,0007 (4)	-0,0018 (4)	0,0014 (4)
C11	0,0209 (6)	0,0338 (7)	0,0174 (5)	-0,0021 (5)	0,0007 (4)	-0,0076 (5)
C2	0,0280 (6)	0,0221 (6)	0,0220 (6)	0,0006 (5)	0,0018 (5)	-0,0021 (5)
N1	0,0210 (5)	0,0211 (5)	0,0162 (5)	-0,0009 (4)	0,0014 (4)	0,0011 (4)
C14	0,0137 (5)	0,0175 (5)	0,0180 (5)	0,0014 (4)	0,0010 (4)	0,0008 (4)
C16	0,0146 (5)	0,0163 (5)	0,0162 (5)	0,0044 (4)	0,0010 (4)	0,0018 (4)
C12	0,0203 (6)	0,0262 (6)	0,0212 (6)	-0,0072 (5)	0,0056 (5)	-0,0057 (5)
C4	0,0211 (6)	0,0264 (6)	0,0201 (6)	0,0005 (5)	0,0002 (5)	0,0039 (5)
C5	0,0235 (6)	0,0247 (6)	0,0289 (6)	0,0016 (5)	0,0010 (5)	0,0079 (5)
C9	0,0209 (6)	0,0243 (6)	0,0193 (6)	-0,0019 (5)	0,0004 (5)	0,0030 (5)
C3	0,0156 (5)	0,0184 (5)	0,0179 (5)	-0,0002 (4)	0,0021 (4)	0,0004 (4)
C6	0,0228 (6)	0,0231 (6)	0,0283 (6)	-0,0046 (5)	0,0059 (5)	0,0029 (5)
C10	0,0229 (6)	0,0301 (6)	0,0215 (6)	0,0015 (5)	-0,0030 (5)	0,0014 (5)

Geometrické parametry hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia

Tab. 65. Meziatomové vzdálenosti [ $\text{\AA}$ ]:

			C8	-	C3	1,4351 (16)
			C15	-	C16	1,5347 (15)
O3	-	C13	1,3061 (15)		C14	1,5380 (15)
O3	-	H3	0,967 (16)		H15	1,0124
O6	-	C15	1,4049 (13)		N1	1,4983 (15)
O6	-	H6A	0,846 (17)		C3	1,5226 (16)
O7	-	C16	1,2714 (14)		C2	1,5243 (17)
O1	-	H1A	0,818 (18)		H1F	0,9572
O1	-	H1B	0,764 (19)		C6	1,4130 (18)
O8	-	C16	1,2471 (15)		C12	1,4257 (17)
O5	-	C14	1,4111 (14)		C14	1,5226 (15)
O5	-	H5A	0,861 (19)		C12	1,3626 (19)
O2	-	H2A	0,938 (18)		C10	1,4113 (18)
O2	-	H2B	0,815 (18)		H11	0,9558
O4	-	C13	1,2167 (15)		H2C	0,9848
C8	-	C9	1,4198 (16)		H2D	0,8970
C8	-	C7	1,4274 (16)		H2E	1,0479



N1	-	H1C	0,894 (16)	H2D	-	C2	-	H2E	106,0
N1	-	H1D	0,903 (16)	C1	-	N1	-	H1C	112,8 (10)
N1	-	H1E	0,908 (17)	C1	-	N1	-	H1D	111,5 (10)
C14	-	H14	0,9671	H1C	-	N1	-	H1D	108,7 (14)
C12	-	H12	0,9302	C1	-	N1	-	H1E	109,6 (10)
C4	-	C3	1,3728 (17)	H1C	-	N1	-	H1E	107,2 (14)
C4	-	C5	1,4111 (18)	H1D	-	N1	-	H1E	106,8 (13)
C4	-	H4	0,9456	O5	-	C14	-	C13	111,28 (9)
C5	-	C6	1,3662 (19)	O5	-	C14	-	C15	109,92 (9)
C5	-	H5B	0,9307	C13	-	C14	-	C15	109,53 (9)
C9	-	C10	1,3737 (17)	O5	-	C14	-	H14	108,6
C9	-	H9	1,0004	C13	-	C14	-	H14	106,8
C6	-	H6B	1,0220	C15	-	C14	-	H14	110,7
C10	-	H10	0,9891	O8	-	C16	-	O7	126,11 (11)
				O8	-	C16	-	C15	116,99 (10)
				O7	-	C16	-	C15	116,88 (10)
				C11	-	C12	-	C7	121,42 (11)
				C11	-	C12	-	H12	122,4
				C7	-	C12	-	H12	116,2
				C3	-	C4	-	C5	121,30 (12)
				C3	-	C4	-	H4	120,8
				C5	-	C4	-	H4	117,7
				C6	-	C5	-	C4	120,31 (12)
				C6	-	C5	-	H5B	118,4
				C4	-	C5	-	H5B	121,3
				C10	-	C9	-	C8	121,28 (11)
				C10	-	C9	-	H9	121,5
				C8	-	C9	-	H9	117,2
				C4	-	C3	-	C8	119,65 (11)
				C4	-	C3	-	C1	121,63 (11)
				C8	-	C3	-	C1	118,69 (10)
				C5	-	C6	-	C7	120,41 (11)
				C5	-	C6	-	H6B	126,1
				C7	-	C6	-	H6B	113,4
				C9	-	C10	-	C11	120,41 (12)
				C9	-	C10	-	H10	125,1
				C11	-	C10	-	H10	114,4

Tab. 66. Valenční úhly [°]:

C13	-	O3	-	H3	109,9 (9)
C15	-	O6	-	H6A	111,2 (10)
H1A	-	O1	-	H1B	103,9 (18)
C14	-	O5	-	H5A	112,1 (11)
H2A	-	O2	-	H2B	110,3 (16)
C9	-	C8	-	C7	118,20 (11)
C9	-	C8	-	C3	123,41 (10)
C7	-	C8	-	C3	118,39 (10)
O6	-	C15	-	C16	113,96 (9)
O6	-	C15	-	C14	111,30 (9)
C16	-	C15	-	C14	109,30 (9)
O6	-	C15	-	H15	106,7
C16	-	C15	-	H15	109,5
C14	-	C15	-	H15	105,7
N1	-	C1	-	C3	111,06 (10)
N1	-	C1	-	C2	108,86 (10)
C3	-	C1	-	C2	113,39 (10)
N1	-	C1	-	H1F	104,4
C3	-	C1	-	H1F	106,5
C2	-	C1	-	H1F	112,3
C6	-	C7	-	C12	121,31 (11)
C6	-	C7	-	C8	119,88 (11)
C12	-	C7	-	C8	118,81 (11)
O4	-	C13	-	O3	125,50 (10)
O4	-	C13	-	C14	121,12 (11)
O3	-	C13	-	C14	113,36 (10)
C12	-	C11	-	C10	119,87 (11)
C12	-	C11	-	H11	117,5
C10	-	C11	-	H11	122,7
C1	-	C2	-	H2C	107,8
C1	-	C2	-	H2D	108,7
H2C	-	C2	-	H2D	115,6
C1	-	C2	-	H2E	110,2
H2C	-	C2	-	H2E	108,4

Tab. 67. Torsní úhly [°]:

C9	-	C8	-	C7	-	C6	-179,45 (11)
C3	-	C8	-	C7	-	C6	0,34 (17)
C9	-	C8	-	C7	-	C12	0,21 (16)
C3	-	C8	-	C7	-	C12	180,00 (10)
O4	-	C13	-	C14	-	O5	4,95 (16)
O3	-	C13	-	C14	-	O5	-174,04 (10)
O4	-	C13	-	C14	-	C15	-116,80 (12)
O3	-	C13	-	C14	-	C15	64,22 (12)
O6	-	C15	-	C14	-	O5	-61,16 (11)
C16	-	C15	-	C14	-	O5	65,60 (11)
O6	-	C15	-	C14	-	C13	61,40 (12)

C16 - C15 - C14 - C13	-171,84 (9)	C9 - C8 - C3 - C4	177,47 (11)
O6 - C15 - C16 - O8	-167,97 (9)	C7 - C8 - C3 - C4	-2,31 (17)
C14 - C15 - C16 - O8	66,80 (13)	C9 - C8 - C3 - C1	-0,69 (17)
O6 - C15 - C16 - O7	13,04 (14)	C7 - C8 - C3 - C1	179,53 (10)
C14 - C15 - C16 - O7	-112,19 (11)	N1 - C1 - C3 - C4	26,60 (15)
C10 - C11 - C12 - C7	0,64 (18)	C2 - C1 - C3 - C4	-96,35 (14)
C6 - C7 - C12 - C11	178,91 (12)	N1 - C1 - C3 - C8	-155,28 (10)
C8 - C7 - C12 - C11	-0,74 (18)	C2 - C1 - C3 - C8	81,77 (13)
C3 - C4 - C5 - C6	-0,5 (2)	C4 - C5 - C6 - C7	-1,5 (2)
C7 - C8 - C9 - C10	0,42 (18)	C12 - C7 - C6 - C5	-178,08 (12)
C3 - C8 - C9 - C10	-179,36 (11)	C8 - C7 - C6 - C5	1,57 (19)
C5 - C4 - C3 - C8	2,43 (19)	C8 - C9 - C10 - C11	-0,53 (19)
C5 - C4 - C3 - C1	-179,46 (11)	C12 - C11 - C10 - C9	0,00 (19)

Tab. 68. Vodíkové vazby [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia:

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H..A})$	$d(\text{D..A})$	$\langle \text{DHA} \rangle$
O3-H3...O7 <sup>i</sup>	0,967 (16)	1,550 (16)	2,5141 (11)	174,9 (15)
O6-H6A...O4 <sup>ii</sup>	0,846 (17)	2,103 (16)	2,7919 (12)	138,3 (14)
O1-H1A...O5 <sup>i</sup>	0,818 (18)	1,985 (19)	2,7956 (13)	170,5 (17)
O1-H1B...O4	0,764 (19)	2,199 (19)	2,8497 (14)	143,5 (17)
O1-H1B...O7 <sup>i</sup>	0,764 (19)	2,632 (18)	3,1716 (13)	129,3 (16)
O5-H5A...O2 <sup>iii</sup>	0,861 (19)	2,068 (19)	2,8574 (13)	152,0 (16)
O5-H5A...O4	0,861 (19)	2,220 (17)	2,6796 (13)	113,2 (14)
O2-H2A...O8	0,938 (18)	2,140 (18)	3,0653 (13)	168,7 (15)
O2-H2B...O7 <sup>iv</sup>	0,815 (18)	2,036 (19)	2,8342 (13)	165,9 (17)
N1-H1C...O2 <sup>iii</sup>	0,894 (16)	2,277 (17)	3,1498 (15)	165,0 (14)
N1-H1D...O1	0,903 (16)	1,874 (17)	2,7760 (15)	176,1 (15)
N1-H1E...O8 <sup>v</sup>	0,908 (17)	1,959 (17)	2,8252 (14)	158,8 (14)

Ekvivalentní posice

(i) [ x+1, y, z ]	(iv) [ x+1/2, -y+3/2, -z ]
(ii) [ x-1/2, -y+1/2, -z ]	(v) [ x+1, y-1, z ]
(iii) [ x, y-1, z ]	

### Pokus o přípravu dihydrogenfosforečnanu tribenzylamonia – získání nové modifikace tribenzylaminu

Tribenzylamin (0,508 g, 1,764 mmol) byl za mírného zahřátí rozpuštěn v methanolu (20 ml) a za současného míchání byla do tohoto roztoku přikapána  $\text{H}_3\text{PO}_4$  rozpuštěná v methanolu (0,2073 g 85%ní  $\text{H}_3\text{PO}_4$  v 5 ml MeOH) v molárním poměru přibližně 1 : 1. Roztok byl umístěn do lednice (7°C). Po několika hodinách se již vylučovaly bezbarvé krystalky. Rentgenová difrakce při 150 K odhalila kosočtverečnou modifikaci tribenzylaminu.

## Rentgenová difrakce kosočtverečné modifikace tribenzylaminu

### Krystalografická data

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N

$M_r = 288,40$

Kosočtverečná,  $P2_12_12_1$  (No. 19)

Hallův symbol: P 2ac 2ab

$a = 8,7320 (2) \text{ \AA}$

$b = 9,0780 (1) \text{ \AA}$

$c = 21,0930 (4) \text{ \AA}$

$V = 1672,02 (5) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$F_{000} = 620$

$D_x = 1,146 \text{ gcm}^{-3}$

Mo K $\alpha$

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

Mřížkové parametry z 1872 reflexí

$\theta = 2,91^\circ - 26,02^\circ$

$\mu = 0,066 \text{ mm}^{-1}$

$T = 150 \text{ K}$

bezbarvé prisma

$0,25 \times 0,55 \times 0,35 \text{ mm}$

### Difrakční experiment

Nonnius Kappa CCD

Zdroj záření: rentgenová lampa

Monochromátor: grafit

$T = 150 \text{ K}$

$\varphi$  a  $\omega$  scany

Korekce na absorpci: nebyla provedena

3238 naměřených reflexí

3238 nezávislých reflexí

3142 reflexí s  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0000$

$\theta_{min} = 3,03^\circ$

$\theta_{max} = 26,01^\circ$

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -11 \rightarrow 11$

$l = -25 \rightarrow 26$

### Upřesnění

Upřesnění založeno na  $F^2$

Metoda nejmenších čtverců

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0290$

$wR(F^2) = 0,0785$

$S = 1,050$

3238 reflexí

221 parametrů

Primární určení posic atomů: na struktuře nezávislé přímé metody

Sekundární určení posic atomů: diferenční Fourierova mapa

Určení poloh atomů H: odvození ze sousedních atomů a diferenční Fourierova mapa

H atomy upřesněny isotropně, anebo afixovány a upřesněny

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0497P)^2 + 0,1426P]^{-1}$

kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$

$\Delta\rho_{max} = 0,104 \text{ e\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{min} = -0,125 \text{ e\AA}^{-3}$

Extinkční korekce: SHELXL97 (Sheldrick, 1997),  $F_c^* = kF_c [1 + 0,001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinkční koeficient: 0,073 (12)

Tab. 69. Frakční souřadnice atomů a isotropní či ekvivalentní isotropní teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ]

kosočtverečného tribenzylaminu:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
N1	0,55214 (10)	0,48236 (9)	0,32712 (4)	0,0277 (2)
C7	0,49198 (12)	0,35029 (11)	0,35859 (5)	0,0301 (2)
H7A	0,4395	0,2802	0,3236	0,035*
H7B	0,4070	0,3905	0,3867	0,036*
C15	0,34140 (12)	0,65182 (11)	0,35745 (5)	0,0296 (2)
C20	0,18270 (13)	0,65034 (12)	0,36039 (5)	0,0363 (2)
H20	0,1248	0,5900	0,3250	0,040*
C1	0,61239 (12)	0,26856 (11)	0,39635 (5)	0,0295 (2)
C9	0,79822 (14)	0,55699 (13)	0,18579 (6)	0,0422 (3)
H9	0,7711	0,4708	0,1558	0,059*
C16	0,42163 (13)	0,73088 (12)	0,40339 (5)	0,0353 (3)
H16	0,5373	0,7233	0,4003	0,044*
C18	0,18605 (15)	0,80478 (13)	0,45281 (5)	0,0403 (3)
H18	0,1296	0,8583	0,4851	0,050*
C19	0,10575 (14)	0,72645 (14)	0,40783 (6)	0,0419 (3)
H19	-0,0055	0,7408	0,4073	0,064*
C8	0,74848 (11)	0,56369 (11)	0,24850 (5)	0,0311 (2)
C6	0,71712 (15)	0,34345 (13)	0,43376 (5)	0,0420 (3)
H6	0,7040	0,4500	0,4358	0,066*
C2	0,61629 (14)	0,11558 (13)	0,39629 (6)	0,0394 (3)
H2	0,5406	0,0655	0,3678	0,067 (5)
C17	0,34484 (14)	0,80757 (14)	0,45050 (5)	0,0402 (3)
H17	0,4055	0,8712	0,4834	0,058*
C4	0,82191 (16)	0,11547 (15)	0,47152 (6)	0,0456 (3)
H4	0,8961	0,0626	0,5013	0,049*
C13	0,79414 (14)	0,68187 (13)	0,28573 (6)	0,0419 (3)
H13	0,7617	0,6818	0,3316	0,051*
C21	0,42531 (12)	0,57428 (11)	0,30439 (5)	0,0303 (2)
H21A	0,4702	0,6506	0,2737	0,023*
H21B	0,3531	0,5086	0,2792	0,037*
C14	0,65000 (12)	0,43963 (11)	0,27385 (5)	0,0300 (2)
H14A	0,7165	0,3614	0,2889	0,034*
H14B	0,5847	0,4115	0,2387	0,032*
C3	0,72034 (15)	0,03970 (13)	0,43403 (6)	0,0460 (3)
H3	0,7264	-0,0661	0,4350	0,062*
C5	0,82111 (17)	0,26764 (16)	0,47127 (6)	0,0511 (3)
H5	0,8961	0,3227	0,5000	0,068*
C11	0,94034 (14)	0,78176 (15)	0,19912 (8)	0,0565 (4)
H11	1,0080	0,8527	0,182	0,068*
C12	0,88939 (15)	0,79102 (15)	0,26089 (8)	0,0545 (4)
H12	0,9095	0,8699	0,2901	0,070*
C10	0,89451 (16)	0,66504 (15)	0,16143 (8)	0,0555 (4)
H10	0,9301	0,6564	0,1150	0,078*

Tab. 70. Teplotní faktory [ $\text{\AA}^2$ ] kosočtverečného tribenzylaminu:

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N1	0,0278 (4)	0,0249 (4)	0,0304 (4)	0,0008 (3)	-0,0001 (3)	0,0016 (3)
C7	0,0292 (5)	0,0283 (5)	0,0327 (5)	0,0020 (4)	0,0010 (4)	-0,0007 (4)
C15	0,0333 (5)	0,0251 (5)	0,0304 (5)	0,0028 (4)	-0,0015 (4)	0,0040 (4)
C20	0,0354 (6)	0,0339 (5)	0,0397 (5)	-0,0014 (4)	-0,0001 (5)	0,0007 (4)
C1	0,0312 (5)	0,0306 (5)	0,0268 (4)	0,0028 (4)	0,0041 (4)	0,0023 (4)
C9	0,0398 (6)	0,0361 (6)	0,0508 (7)	0,0069 (5)	0,0142 (5)	0,0082 (5)
C16	0,0342 (5)	0,0368 (6)	0,0349 (5)	-0,0019 (4)	-0,0031 (4)	0,0033 (4)
C18	0,0477 (6)	0,0386 (6)	0,0346 (5)	0,0009 (5)	0,0070 (5)	0,0067 (5)
C19	0,0338 (6)	0,0463 (7)	0,0456 (6)	-0,0003 (5)	0,0069 (4)	0,0028 (5)
C8	0,0233 (5)	0,0296 (5)	0,0403 (5)	0,0066 (4)	-0,0001 (4)	0,0032 (4)
C6	0,0499 (7)	0,0350 (6)	0,0411 (6)	-0,0074 (5)	-0,0108 (5)	0,0073 (5)
C2	0,0401 (6)	0,0313 (5)	0,0467 (6)	0,0058 (5)	-0,0027 (5)	-0,0015 (5)
C17	0,0478 (7)	0,0394 (6)	0,0334 (5)	-0,0037 (4)	-0,0038 (5)	0,0033 (5)
C4	0,0495 (7)	0,0524 (7)	0,0351 (6)	0,0080 (5)	-0,0022 (5)	0,0162 (6)
C13	0,0380 (6)	0,0384 (6)	0,0493 (6)	0,0065 (5)	-0,0105 (5)	-0,0087 (5)
C21	0,0321 (5)	0,0292 (5)	0,0298 (4)	-0,0008 (4)	-0,0036 (4)	0,0036 (4)
C14	0,0303 (5)	0,0262 (5)	0,0334 (5)	-0,0008 (4)	0,0005 (4)	0,0013 (4)
C3	0,0500 (7)	0,0338 (6)	0,0542 (7)	0,0119 (5)	-0,0012 (6)	0,0060 (5)
C5	0,0566 (8)	0,0540 (8)	0,0428 (6)	-0,0076 (6)	-0,0174 (6)	0,0101 (6)
C11	0,0280 (6)	0,0475 (7)	0,0941 (11)	0,0307 (7)	0,0050 (6)	-0,0009 (5)
C12	0,0400 (7)	0,0427 (7)	0,0809 (9)	0,0132 (7)	-0,0176 (6)	-0,0119 (6)
C10	0,0447 (7)	0,0502 (7)	0,0718 (9)	0,0216 (7)	0,0259 (7)	0,0130 (6)

Geometrické parametry kosočtverečného tribenzylaminu

Tab. 71. Meziatomové vzdálenosti [ $\text{\AA}$ ]:

N1	-	C14	1,4640 (12)	C19	-	H19	0,9805
N1	-	C21	1,4672 (13)	C8	-	C13	1,3881 (16)
N1	-	C7	1,4677 (13)	C8	-	C14	1,5145 (13)
C7	-	C1	1,5134 (14)	C6	-	C5	1,3871 (17)
C7	-	H7A	1,0770	C6	-	H6	0,9746
C7	-	H7B	1,0173	C2	-	C3	1,3906 (17)
C15	-	C20	1,3872 (16)	C2	-	H2	1,0027
C15	-	C16	1,3947 (14)	C17	-	H17	1,0467
C15	-	C21	1,5116 (14)	C4	-	C3	1,3729 (19)
C20	-	C19	1,3893 (16)	C4	-	C5	1,3815 (19)
C20	-	H20	1,0542	C4	-	H4	1,0223
C1	-	C6	1,3859 (15)	C13	-	C12	1,3957 (17)
C1	-	C2	1,3892 (15)	C13	-	H13	1,0082
C9	-	C10	1,3903 (17)	C21	-	H21A	1,026
C9	-	C8	1,3936 (16)	C21	-	H21B	1,0172
C9	-	H9	1,0332	C14	-	H14A	0,9710
C16	-	C17	1,3862 (15)	C14	-	H14B	0,9693
C16	-	H16	1,0142	C3	-	H3	0,9624
C18	-	C19	1,3775 (17)	C5	-	H5	1,0229
C18	-	C17	1,3877 (18)	C11	-	C12	1,380 (2)
C18	-	H18	0,9707	C11	-	C10	1,384 (2)
				C11	-	H11	0,9455
				C12	-	H12	0,9608

C10 - H10 1,0303

Tab. 72. Valenční úhly [°]:

C14	-	N1	-	C21	109,90 (8)
C14	-	N1	-	C7	109,85 (8)
C21	-	N1	-	C7	110,02 (8)
N1	-	C7	-	C1	112,95 (8)
N1	-	C7	-	H7A	108,9
C1	-	C7	-	H7A	111,5
N1	-	C7	-	H7B	103,4
C1	-	C7	-	H7B	112,1
H7A	-	C7	-	H7B	107,5
C20	-	C15	-	C16	118,41 (10)
C20	-	C15	-	C21	120,85 (9)
C16	-	C15	-	C21	120,70 (9)
C15	-	C20	-	C19	120,70 (11)
C15	-	C20	-	H20	116,9
C19	-	C20	-	H20	122,4
C6	-	C1	-	C2	118,34 (10)
C6	-	C1	-	C7	121,16 (9)
C2	-	C1	-	C7	120,44 (10)
C10	-	C9	-	C8	120,56 (12)
C10	-	C9	-	H9	116,5
C8	-	C9	-	H9	122,9
C17	-	C16	-	C15	120,90 (10)
C17	-	C16	-	H16	124,1
C15	-	C16	-	H16	114,9
C19	-	C18	-	C17	119,59 (11)
C19	-	C18	-	H18	118,9
C17	-	C18	-	H18	121,5
C18	-	C19	-	C20	120,44 (11)
C18	-	C19	-	H19	116,3
C20	-	C19	-	H19	122,5
C13	-	C8	-	C9	118,77 (10)
C13	-	C8	-	C14	122,55 (9)
C9	-	C8	-	C14	118,66 (10)
C1	-	C6	-	C5	120,88 (11)
C1	-	C6	-	H6	115,8
C5	-	C6	-	H6	122,9
C1	-	C2	-	C3	120,71 (11)
C1	-	C2	-	H2	116,0
C3	-	C2	-	H2	123,3
C16	-	C17	-	C18	119,96 (11)
C16	-	C17	-	H17	120,5
C18	-	C17	-	H17	119,5
C3	-	C4	-	C5	119,71 (11)
C3	-	C4	-	H4	121,9
C5	-	C4	-	H4	118,3
C8	-	C13	-	C12	120,50 (12)
C8	-	C13	-	H13	117,5

C12	-	C13	-	H13	121,9
N1	-	C21	-	C15	112,88 (8)
N1	-	C21	-	H21A	107,6
C15	-	C21	-	H21A	109,7
N1	-	C21	-	H21B	107,8
C15	-	C21	-	H21B	111,1
H21A	-	C21	-	H21B	107,6
N1	-	C14	-	C8	113,91 (8)
N1	-	C14	-	H14A	107,0
C8	-	C14	-	H14A	108,6
N1	-	C14	-	H14B	108,3
C8	-	C14	-	H14B	105,0
H14A	-	C14	-	H14B	114,2
C4	-	C3	-	C2	120,24 (11)
C4	-	C3	-	H3	116,9
C2	-	C3	-	H3	122,8
C4	-	C5	-	C6	120,10 (12)
C4	-	C5	-	H5	118,9
C6	-	C5	-	H5	121,0
C12	-	C11	-	C10	119,73 (12)
C12	-	C11	-	H11	121,4
C10	-	C11	-	H11	118,9
C11	-	C12	-	C13	120,23 (14)
C11	-	C12	-	H12	126,3
C13	-	C12	-	H12	113,4
C11	-	C10	-	C9	120,19 (13)
C11	-	C10	-	H10	121,1
C9	-	C10	-	H10	118,7

Tab. 73. Torsní úhly [°]:

C14	-	N1	-	C7	-	C1	72,26 (10)
C21	-	N1	-	C7	-	C1	-166,62 (8)
C16	-	C15	-	C20	-	C19	0,31 (16)
C21	-	C15	-	C20	-	C19	-177,50 (10)
N1	-	C7	-	C1	-	C6	42,48 (13)
N1	-	C7	-	C1	-	C2	-140,19 (10)
C20	-	C15	-	C16	-	C17	-0,71 (16)
C21	-	C15	-	C16	-	C17	177,10 (10)
C17	-	C18	-	C19	-	C20	0,10 (18)
C15	-	C20	-	C19	-	C18	-0,01 (17)
C10	-	C9	-	C8	-	C13	1,40 (16)
C10	-	C9	-	C8	-	C14	-177,05 (11)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	-1,37 (18)
C7	-	C1	-	C6	-	C5	176,01 (11)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	1,53 (18)
C7	-	C1	-	C2	-	C3	-175,87 (10)
C15	-	C16	-	C17	-	C18	0,81 (17)
C19	-	C18	-	C17	-	C16	-0,49 (19)
C9	-	C8	-	C13	-	C12	-0,66 (16)
C14	-	C8	-	C13	-	C12	177,73 (10)

C14 - N1 - C21 - C15 -166,47 (8)  
C7 - N1 - C21 - C15 72,45 (10)  
C20 - C15 - C21 - N1 -132,51 (10)  
C16 - C15 - C21 - N1 49,73 (13)  
C21 - N1 - C14 - C8 73,25 (10)  
C7 - N1 - C14 - C8 -165,57 (8)  
C13 - C8 - C14 - N1 26,51 (14)  
C9 - C8 - C14 - N1 -155,10 (9)

C5 - C4 - C3 - C2 -0,5 (2)  
C1 - C2 - C3 - C4 -0,63 (19)  
C3 - C4 - C5 - C6 0,6 (2)  
C1 - C6 - C5 - C4 0,3 (2)  
C10 - C11 - C12 - C13 1,1 (2)  
C8 - C13 - C12 - C11 -0,59 (19)  
C12 - C11 - C10 - C9 -0,4 (2)  
C8 - C9 - C10 - C11 -0,90 (19)

## 7. Výsledky a diskuse

### 7.1. Studium monohydrátu dihydrogenfosforečnanu

#### 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (**DabP2**)

##### 7.1.1. Neutronová strukturní analýza

Jak již bylo známo z rentgenové difrakce [125] (a nyní doloženo i neutronovou difrakcí), **DabP2** krystaluje v jednodlonné soustavě v prostorové grupě  $C2/c$  s osmi vzorcovými jednotkami v základní buňce. Na nezávislou část buňky připadá jedna vzorcová jednotka, kterou tvoří dvojnásobně nabitý kation 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia, anion hydrogenfosforečnanový, kyselina trihydrogenfosforečná a molekula vody (obr. 10). Zmíněná kombinace hydrogenfosforečnanového aniontu a kyseliny trihydrogenfosforečné je do značné míry formální, neboť fosforečnanové specie se vyskytují v párových útvarech založených na krátkých vodíkových vazbách, kde dvě fosforečnanové jednotky sdílejí jeden společný vodík. Přisouzení tohoto vodíku jedné vybrané fosforečnanové jednotce (a příslušné pojmenování) je tudíž ryze formální. Uvažme nadto, že zatím byla diskutována jen struktura nalezená pomocí rtg difrakce, a proto nemůžeme z principu ani specifikovat polohu vodíkových atomů přesněji.

Struktura je zajímavá z hlediska uspořádání vodíkových vazeb (obr. 11), neboť mezi anionty kyselých fosforečnanů se vytvářejí velmi krátké vodíkové vazby s malou energetickou bariérou protonového transferu, pokud bychom vůbec předpokládali dvouminimovou potenciální jámu. Tyto vodíkové vazby dávají vzniknout dvěma druhům párů kyselých fosforečnanů. Jeden má složení  $H_5P_2O_8^{1-}$  a mohli bychom jej formálně odvodit z kyseliny trihydrogenfosforečné a dihydrogenfosforečnanového aniontu. Avšak z krystalografického hlediska, a to již z hlediska rentgenové difrakce, je takový popis problematický, protože tento pár leží na dvoučetné ose, která prochází středem úsečky spojující oba kyslíkové atomy krátké vodíkové vazby.

Neutronová difrakce za nízké teploty (30 K) ukázala, že tato vodíková vazba O6-H6C-O6<sup>vii</sup> [1/2-x, 1/2+y, 1/2-z] má délku 2,425 (4) Å a atomy svírají úhel 179,0 (3)°, přičemž



získaná data potvrzují její zcela symetrické uspořádání při teplotě 30 K. Vazebné vzdálenosti O-H v tomto prvním páru jsou 1,213 (2) Å. Druhý pár fosforečnanových aniontů vykazuje složení  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$  a jeho formální odvození vychází z aniontu dihydrogenfosforečnanového a aniontu hydrogenfosforečnanového. Tento vyšší aniontový útvar rovněž leží na dvoučetné ose. Dle neutronové difrakce se vodíkový atom nachází také ve středu spojnice obou atomů kyslíku. Délka této vodíkové vazby O3-H3C-O3 [-x, y, 1/2-z] činí 2,424 (4) Å a atomy svírají úhel 176,0 (3)°. Vazebné vzdálenosti O-H jsou také 1,213 (2) Å.

Popsané krátké a silné vodíkové vazby se nacházejí v rovině kolmé na monoklinickou osu *b*, s kterou jsou pevně spojeny symetrickými vztahy vyplývajícími z lokalizace popsaných aniontových útvarů. Aniontová struktura této sloučeniny však není tvořena izolovanými fosforečnanovými páry, ale i tyto se dále ještě vzájemně spojují do dvojdimensionálních soustav paralelních se stěnou základní buňky B, tedy kolmých na monoklinickou osu. Tyto vrstvy propojených fosforečnanových jednotek (obr. 12) lze popsat jako pravidelné sítě desetiúhelníků, jejichž vrcholy odpovídají středům fosforečnanových jednotek poskládaných tak, že v jednom desetiúhelníku jsou čtyři celé páry fosforečnanů s krátkými vodíkovými vazbami a nadto ještě dva fosforečnanové anionty co poloviny dalších párů, jejichž krátké vodíkové vazby již na vlastním propojení tohoto desetiúhelníku neparticipují, ale zapojují jej prostřednictvím jiných delších vodíkových vazeb. Vodíkové vazby typu O-H...O uzavírající celý desetičlenný kruh se kromě dvou diskutovaných krátkých vazeb nalézají v rozmezí 2,533 (4) - 2,637 (4) Å, přičemž úhly se pohybují v intervalu 172,6 (4) - 173,7 (4)°. Tento systém vodíkových vazeb mezi anionty je ještě doplněn vodíkovými vazbami, které vytvářejí protonizované terciární aminoskupiny diazabicyklo[2.2.2]oktanu, a vodíkovými vazbami molekuly vody.

Organický kation je poután dvěma vodíkovými vazbami typu N-H...O ke dvěma různým fosforečnanovým aniontům, přičemž délka odpovídajících vazeb je 2,571 (4) a 2,570 (4) Å, úhly těchto vazeb činí 165,5 (3) a 175,1 (3)°. Dále molekula vody vytváří tři zřejmé vodíkové vazby. Je dvojnásobným donorem vodíkového atomu a jednotlivým příjemcem ve vztahu k fosforečnanovým aniontům. Tyto vodíkové vazby O-H...O leží v intervalu 2,558 (5) - 2,854 (5) Å.

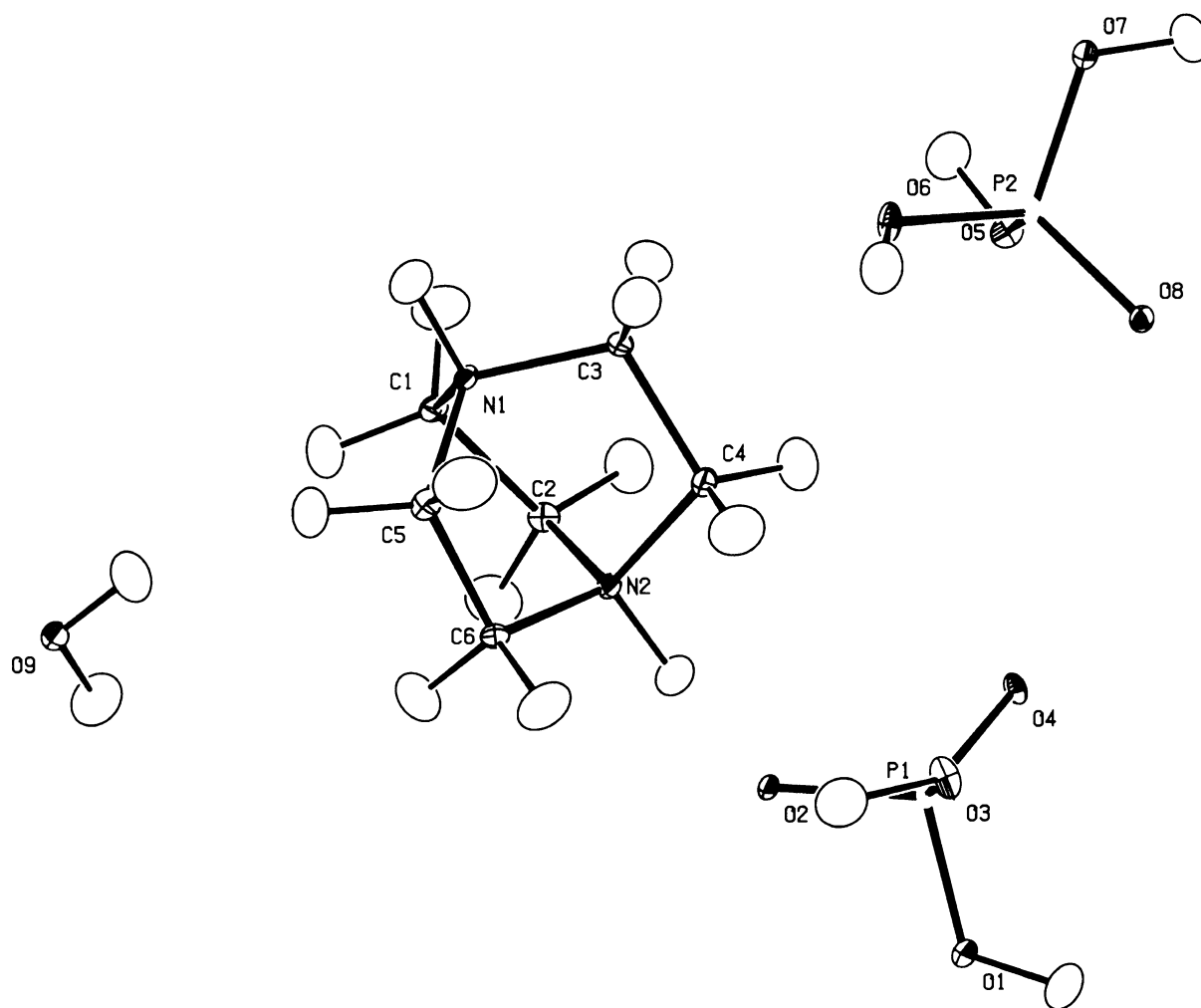
Ještě shrňme výsledky neutronové difrakce, které se týkají vazebných délek všech dalších vodíkových atomů. Délky C-H vazeb methylenových skupin organického kationtu

leží v úzkém intervalu 1,085 (4) - 1,099 (4) Å. Délky vazeb O-H kyselých fosforečnanů spadají do intervalu 1,002 (4) - 1,213 (2) Å, zatímco u molekuly vody jsou obě vazby tohoto druhu kratší, jejich délka je 0,970 (5) a 0,986 (4) Å. Vazby N-H protonizovaného dusíku činí 1,101 (3) a 1,092 (4) Å.

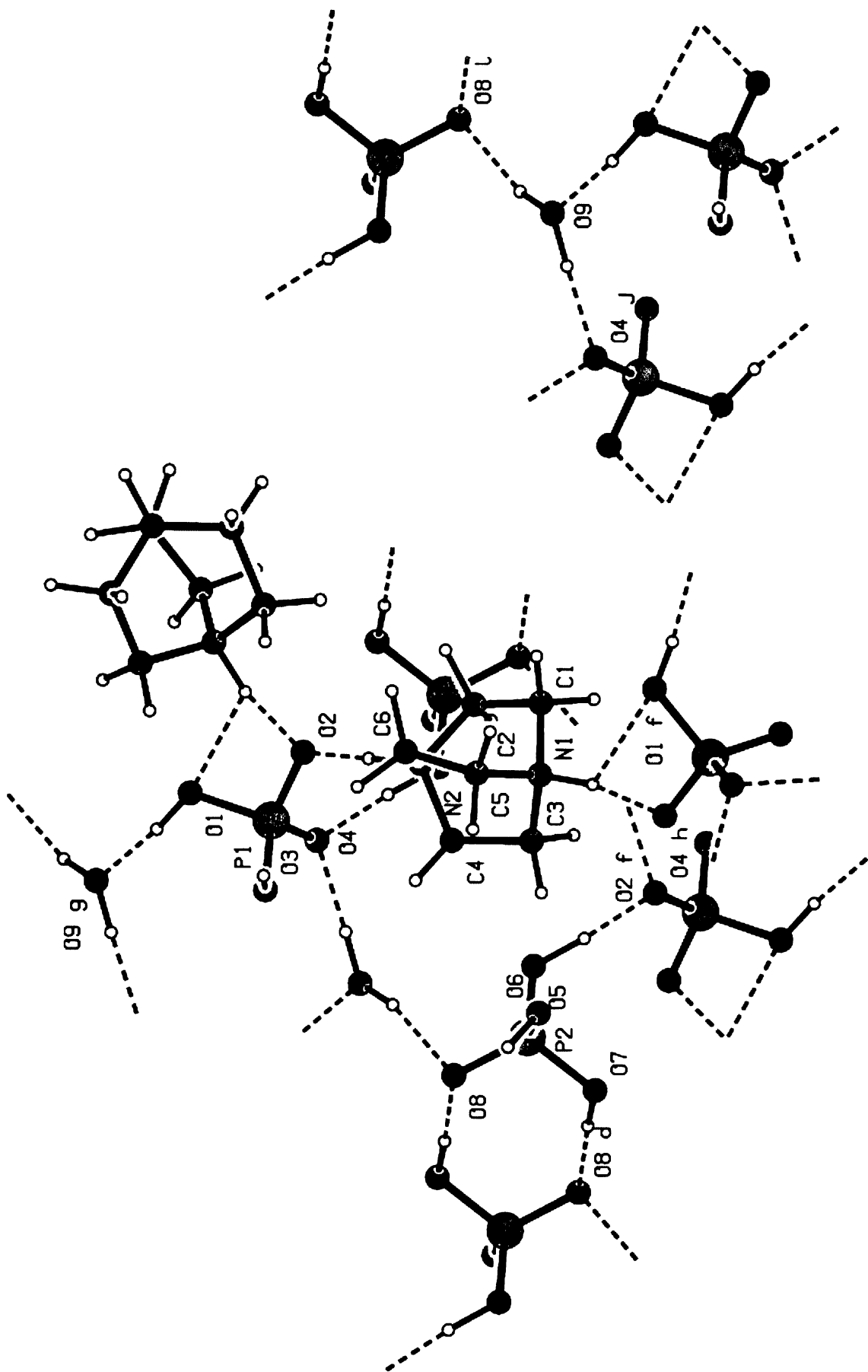
Poznamenejme znovu, že výsledky z neutronové difrakce odpovídají velmi dobře řešení struktury na podkladě rtg difrakce, jak dokumentuje ostatně i porovnání mřížkových parametrů získaných z obou strukturních studií (tab. 74).

Tab. 74. Mřížkové parametry **DabP2** nalezené rtg a neutronovou difrakcí:

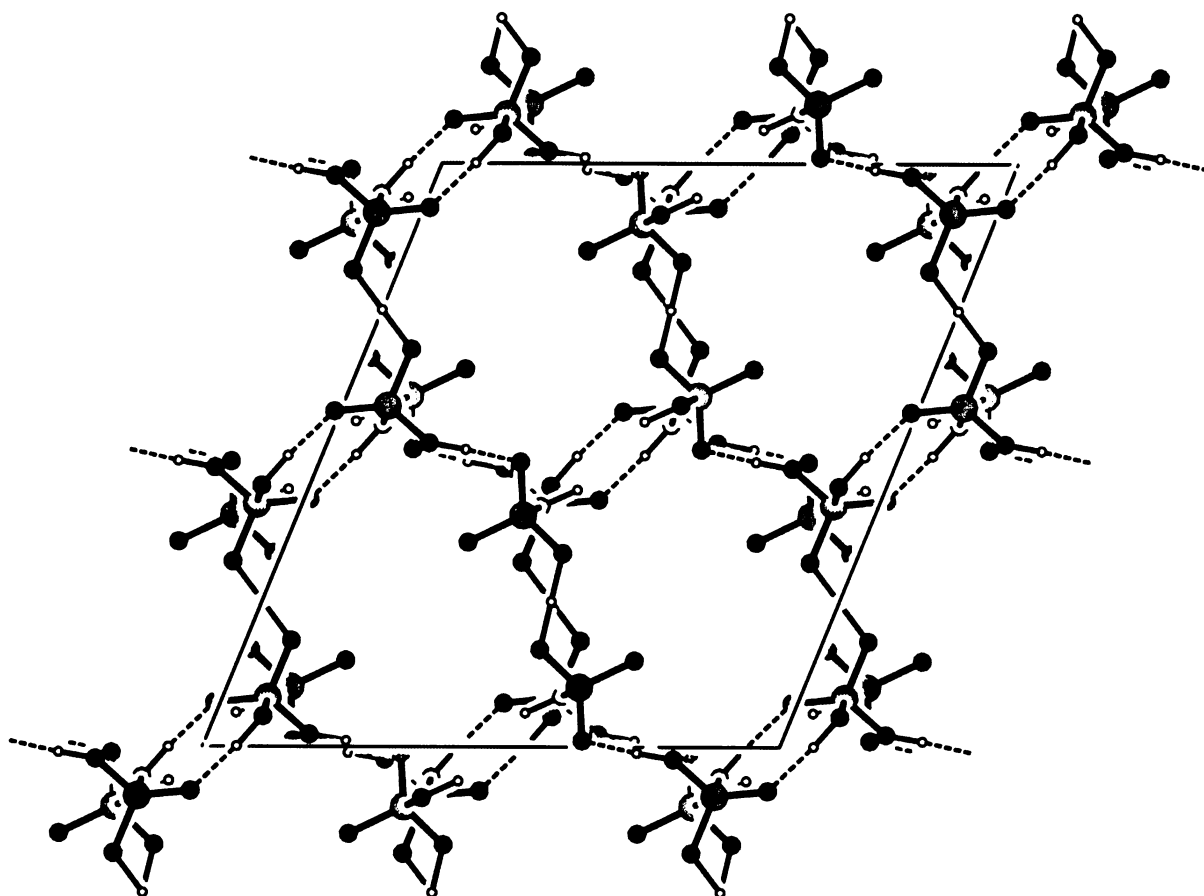
	rtg difrakce [125]	neutronová difrakce
$T$ [K]	158	30
$a$ [Å]	14,332 (3)	14,334 (19)
$b$ [Å]	12,632 (3)	12,596 (15)
$c$ [Å]	15,491 (3)	15,509 (19)
$\beta$ [°]	111,784 (3)	112,19 (7)



Obr. 10. Nezávislá část základní buňky **DabP2** – struktura získaná z neutronové difrakce.



Obr. 11. Vodíkové vazby v **DabP2** – struktura z neutronové difrakce.



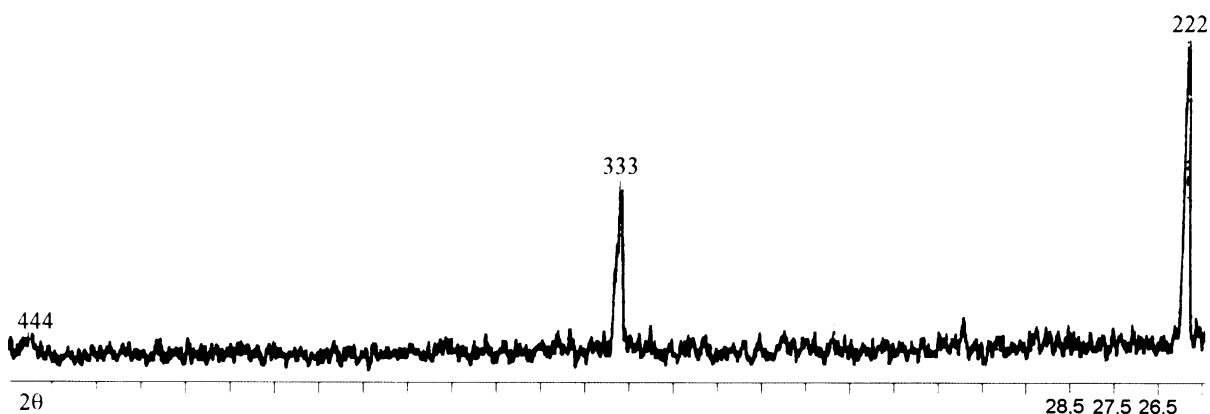
*Obr. 12. Síť fosforečnanových jednotek propojené vodíkovými vazbami ve struktuře **DabP2**, pohled ve směru monoklinické osy *b*, kdy jsou dobře vidět krátké vodíkové vazby nad sebou ležících fosforečnanových pár vytvářející v průmětu tvar písmene *X*.*

### 7.1.2. Orientace monokrystalu

Postup určení orientace monokrystalu, z něhož se zhotovily řezy pro vodivostní měření, byl velmi podrobně popsán v teoretickém úvodu a zde nezbyvá než shrnout, že jeho vlastní provedení se nechá provést bez problémů. Výsledkem je pak soustava tří vektorů popisujících krystalografické osy v soustavě souřadné spjaté s monokrystalem. To pochopitelně umožňuje výpočet obecného směru, který nás zajímá z hlediska nějakého měření. Ve výsledku pak můžeme třeba vypočítat úhly, o než je nutné krystal otočit kolem zvolených os z výchozí polohy, abychom jej převedli do takové polohy, že jej pila rozřízne kolmo na zvolený směr, a připraví tak vhodný řez.

Bylo by zbytečné uvádět zde konkrétní číselné hodnoty vyjadřující geometrii použitou k orientaci konkrétního krystalu (v době sepisování diplomové práce byl již předestřený

postup aplikován na třetí krystal). ale alespoň pro názornost se podívejme na část difrakčního záznamu (obr. 13) studovaného krystalu, která zachycuje reflexe difrakčních rovin rovnoběžných s vybranou plochou monokrystalu, který byl umístěn do difraktometru tak, aby tato plocha byla rovnoběžná a zarovnaná s okrajem mističky používané pro práškové vzorky. Dále připojujeme i výčet pozorovaných difrakcí (tab. 75) s jejich intenzitami a porovnáváme vypočítané a nalezené hodnoty.



Obr. 13. Část difraktogramu monokrystalu vystaveného zvolenou plochou a indexace pozorovaných difrakcí.

Tab. 75. Vypočítané a experimentálně zjištěné intenzity difrakcí v difraktogramu zvolené plochy:

<i>hkl</i>	Vypočtené hodnoty		Experimentální hodnoty	
	$2\theta$	intenzita	$2\theta$	intenzita
2 2 2	25,58	57,0	25,8	57
3 3 3	38,79	30,8	38,9	29
4 4 4	52,57	3,3	52,5	4,4

\* hodnoty přepočítané na stupnici teoretických intenzit s podmínkou rovnosti intenzit difrakce pro 222

Na difraktogramu lze někdy nalézt i slabé difrakční signály, které dle výpočtů polykrystalického difraktogramu přisuzujeme osnovám rovin nerovnoběžných s hlavním systémem osnov rovin, které považujeme dle difraktogramu za rovnoběžné se studovanou plochou monokrystalu. Vysvětlení je poměrně jednoduché, odvíjí se od kvality povrchu proměřované plošky, který může zahrnovat i drobný polykrystalický nános. Ten způsobí, že v záznamu se objevují i další difrakce, zákonitě pak ty z nich, které vykazují nejvyšší teoretickou intenzitu.

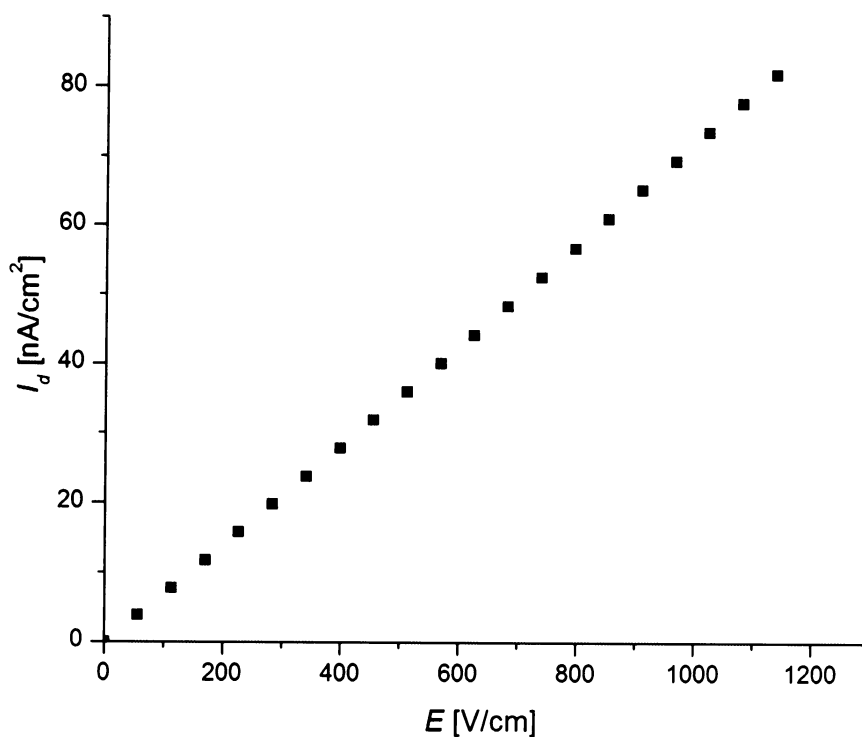
### 7.1.3. Měření vodivosti

Vodivost látky byla zatím studována jen DC metodami, přičemž již předchozí práce ukázala na neorientovaných řezech monokrystalu, že látka vykazuje určitou vodivost, přičemž s ohledem na její teplotní závislost má zřejmě iontový charakter [125].

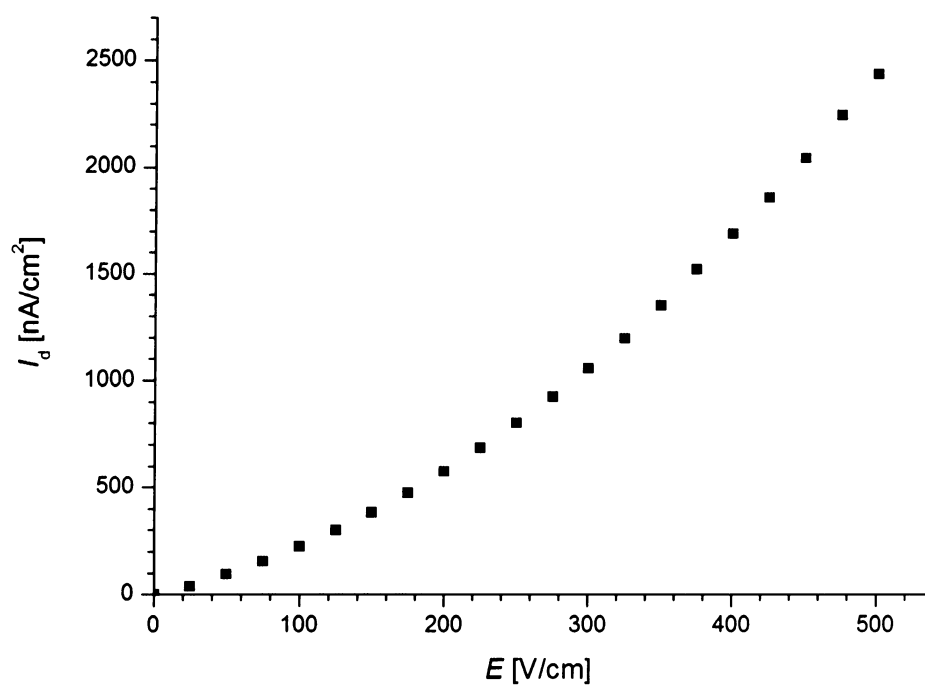
Naše pozornost se zaměřila na získání orientovaného řezu a vyšetření anisotropie protonové vodivosti ve vztahu k monoklinické ose  $b$ , resp. ve vztahu ke krátkým vodíkovým vazbám, přítomným v popsáných aniontových párech. Vodivost byla měřena na dvou vzorcích zhotovených uříznutím orientovaného monokrystalu. První řez (vzorek 1) byl veden kolmo na monoklinickou osu tak, aby vznikla destička pro měření vodivosti ve směru této osy. Druhý řez (vzorek 2) byl veden kolmo na zbytek krystalu tak, aby se změřila vodivost v rovině kolmé k monoklinické ose, ačkoli již bez přesnější krystalografické orientace (zhotovení druhého zcela přesně definovaného řezu – např. podél osy  $a$  či  $c$  nebylo pro velikost krystalu možné a aposteriorní určení orientace zcela obecného řezu možné není). Naměřená data jsou shrnuta v tab. 76. Grafy na obr. 14 a obr. 15 zachycují závislost proudové hustoty na napětí.

Tab. 76. Vodivost dvou vzorků **DabP2** vyjádřená jako specifická vodivost měřená na vzorku o tloušťce  $t$  s rozměry obdélníkového kontaktu  $a_k \times b_k$ :

Vzorek	směr měření	$t$ [mm]	$a_k \times b_k$ [mm <sup>2</sup> ]	$\sigma$ [10 <sup>-9</sup> Scm <sup>-1</sup> ]	Poznámka
1	rovnoběžný s $b$	0,88	3,5 × 3,0	0,0725 (21)	lineární regrese
2	kolmý na $b$	2,00	3,0 × 2,2	4,89 (8)	nejvyšší hodnota měřené vodivosti



Obr. 14. Závislost proudové hustoty  $I_d$  na intenzitě elektrického pole  $E$  podél osy  $b$ .



Obr. 15. Závislost proudové hustoty  $I_d$  na intenzitě elektrického pole  $E$  kolmo na osu  $b$ .

Vodivost podél monoklinické osy, na niž jsou krátké vodíkové vazby kolmé, je velmi nízká. Materiál se chová veskrze jako izolant a závislost proudové hustoty na napětí je lineární dle Ohmova zákona (obr. 14). Vodivost ve směru kolmém k monoklinické ose, tedy vodivost ve směru rovnoběžném s bohatým dvojdimensionálním systémem vodíkových vazeb je o dva řády vyšší. Ale hlavně závislost proudové hustoty na napětí je nelineární; se stoupajícím napětím se zvyšuje vodivost (obr. 15). Tento jev souvisí s podstatou DC měření iontové vodivosti a byl již popsán u podobných látek [127, 128]. Uvažme obecně, že měřící obvod je tvořen nejen vlastním vzorkem, ve kterém dochází k transportu protonů na dlouhou vzdálenost přes jeho objem a který popisuje odpor vlastní fáze (bulk transfer resistance), nýbrž i rozhraním mezi vzorkem a elektrodami, nalézajícím se po jeho obou stranách, kde nutně dochází k heterogennímu přenosu elektronu i protonu. Rychlost tohoto heterogenního přenosu je ovlivněna velikostí elektrického pole, a tudíž odpor přenosu přes rozhraní (charge transfer resistance) je závislý na napětí. V měřícím obvodu se pochopitelně měří jejich sériová kombinace, kterou není možné na základě DC měření separovat, a tudíž může pomalý přenos přes rozhraní (velký charge transfer resistance) ovlivnit významně průběh závislosti proudu na napětí a vyvolat zdánlivý nesoulad s Ohmovým zákonem.

Shrňme tedy, že materiál je podél monoklinické osy  $b$  nevodivý, zatímco v rovině kolmé na ni, kde se rozprostírá dvojdimensionální síť vodíkových vazeb, jejíž hlavním motivem jsou velmi krátké vodíkové vazby, se uplatňuje prokazatelně větší vodivost, která dle DC měření činí  $4,89(8) \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ . Nicméně tato hodnota je však zatížena složkou přenosu náboje přes rozhraní. Z mikroskopického hlediska, tedy z pohledu uspořádání sítě vodíkových vazeb, je naprosto nutné předpokládat, že dochází k přenosu protonu podél krátkých vodíkových vazeb a jeho dalšího transportu ve vrstvě kolmé na monoklinickou osu. Takový transport ovšem musí předpokládat i vlastní reorganizační krok zahrnující reorientaci fosforečnanových jednotek.



## 7.2. Soli methylovaného analoga 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu

### 7.2.1. Dihydrogenfosforečnan 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DMDabP2)

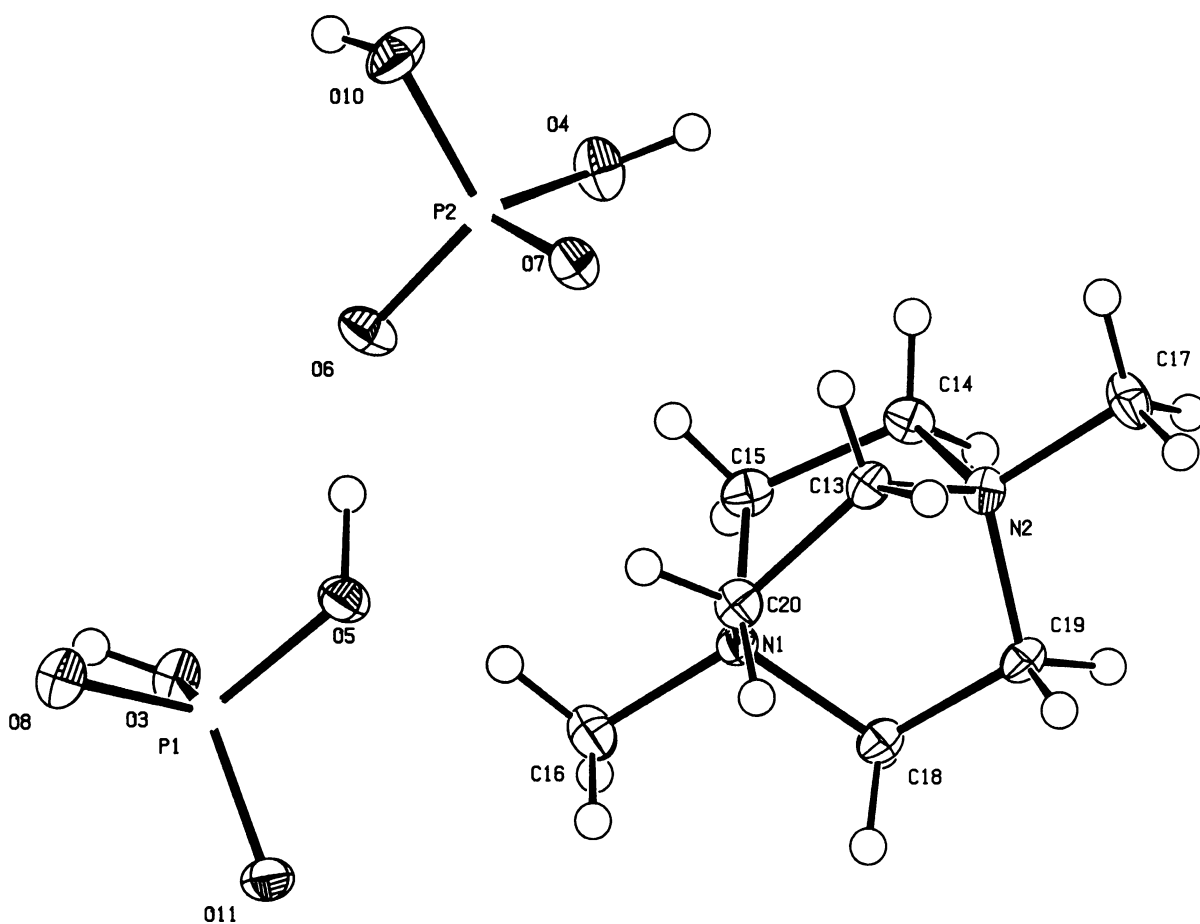
**DMDabP2** pomalu krystalizuje z velmi koncentrovaných vodných roztoků olejovité konsistence v podobě bezbarvých monoklinických krystalů a ochotně tvoří srostlice. Látka se velmi dobře rozpouští ve vodě, ale není hygroskopická. Na vzduchu je stálá.

Látka krystaluje v prostorové grupě  $P2_1$ , přičemž základní buňka obsahuje dvě vzorcové jednotky. Nezávislou část buňky (obr. 16) tvoří kation 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia s typickou vaničkovitou konformací. Antisymetrická struktura tohoto kationtu vytváří prostorové centrum chiralidy, která souvisí s prostředním ethylenovým můstkem spojujícím oba atomy dusíku. Tento můstek není totiž rovnoběžný se zbylými ethylenovými můstky po stranách, ale je lokalizován poněkud příčně, a tudíž dává vznik prostorové chiralitě kationtu. Uvážíme-li, že struktura spadá do prostorové grupy  $P2_1$ , je zřejmé, že krystal racemického produktu obsahuje vždy toliko jeden optický isomer kationtu, neboť šroubová osa nemůže generovat druhý antipod. Z toho tedy vyplývá, že při krystalizaci látky **DMDabP2** z vodného roztoku, který obsahoval racemát zmíněného kationtu, došlo k resoluci krystalizací. Tato skutečnost je pozoruhodná už z toho důvodu, že odlišnost obou antipodů ve smyslu orientace středového ethylenového můstku je velmi malá a nadto je tento chirální kation v krystalové struktuře zdánlivě izolovaný - jeho interakce s okolím jsou nepochybně malé. Zajímavou otázkou je jistě inverse chirálního kationtu v druhý optický isomer, respektive spontánní racemizace, ta ovšem studována nebyla.

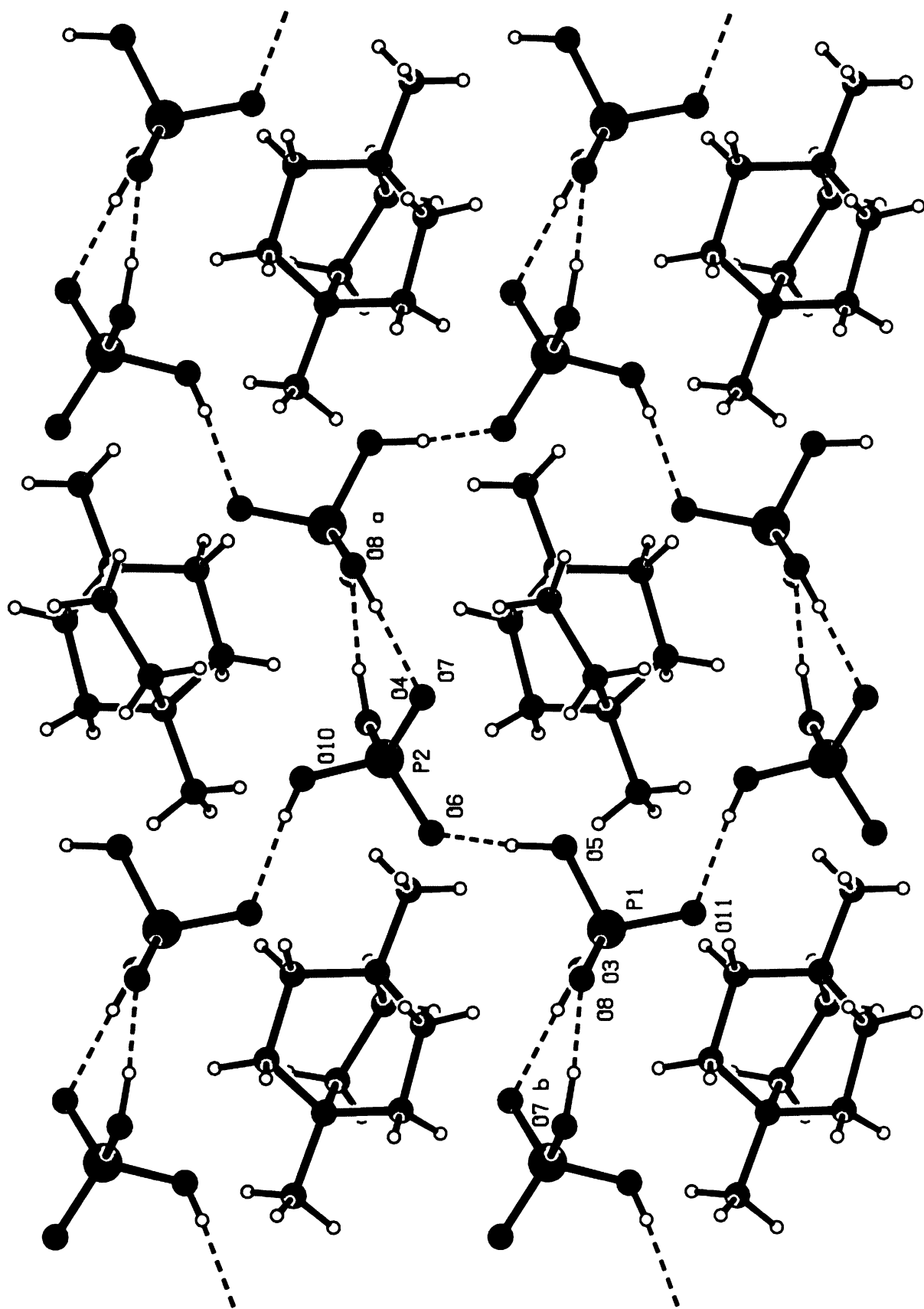
Konformaci dvojnásobně kvarternizovaného kationtu docela dobře popisují i úhly tetraedrického uspořádání kolem atomů dusíku. Valenční úhly C-N-C se pohybují v intervalu 108,23 (11) - 110,70 (11)°, čili jen s malými odchylkami od ideální tetraedrické koordinace. Tento fakt dokládá absenci významného pnutí ve skeletu tohoto alkylovaného bicyklického dikationtu.

Oba kompenzující dihydrogenfosforečnanové anionty z nezávislé části buňky jsou spojeny jednou krátkou vodíkovou vazbou o délce 2,5011 (15) Å. Každý z nich pak vytváří ještě s dalším dihydrogenfosforečnanovým aniontem opět krátkou vodíkovou vazbu o délce

2,5084 (16) Å. Zbývající dva atomy kyslíku každého dihydrogenfosforečnanového aniontu se podílejí na dvou vodíkových vazbách směřujících k dalšímu aniontu, a tak vznikají páry stabilizované dvěma vodíkovými vazbami o délkách 2,5166 (16) a 2,5338 (15) Å. Ve výsledku strukturou prostupuje dvourozměrná síť vodíkovými vazbami propojených dihydrogenfosforečnanových jednotek (obr. 17), která je složená z protažených šestiúhelníků představujících vždy dva popsané páry aniontů uzavřené na každé straně vždy jedním dalším aniontem právě do šestičlenné smyčky. Tato síť je rovnoběžná se stěnou základní buňky A. Zmíněné šestiúhelníky se v aniontové podmříži skládají nad sebou a vytvářejí tak jakési póry, které jsou však v střídajících mezivrstvách organických kationtů vyplněny těmito kationty.



Obr. 16. Nezávislá část základní buňky *DMDabP2*



Obr. 17. Vodíkové vazby v *DMDabP2* – pohled ve směru osy *a*

### 7.2.2. Hydrogensíran 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia (DMDabS2)

**DMDabS2** se podařilo připravit ze stechiometrické směsi hydroxidu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia a kyseliny sírové, tedy v jejich molárním poměru 1 : 2. Ale za těchto podmínek vzniká z matečného roztoku postupným odpařováním vody velmi viskózní kapalina olejovité konsistence, která přechází téměř až na gel, v němž se teprve objevují krystalky. Daleko lepší výsledky s krystalizací látky byly dosaženy při poněkud vyšší koncentraci kyseliny, než odpovídá stechiometrii (molární poměr 1 : 2,4). Tehdy látka krystaluje daleko ochotněji a rychleji, přičemž vytváří i poměrně velké monokrystaly.

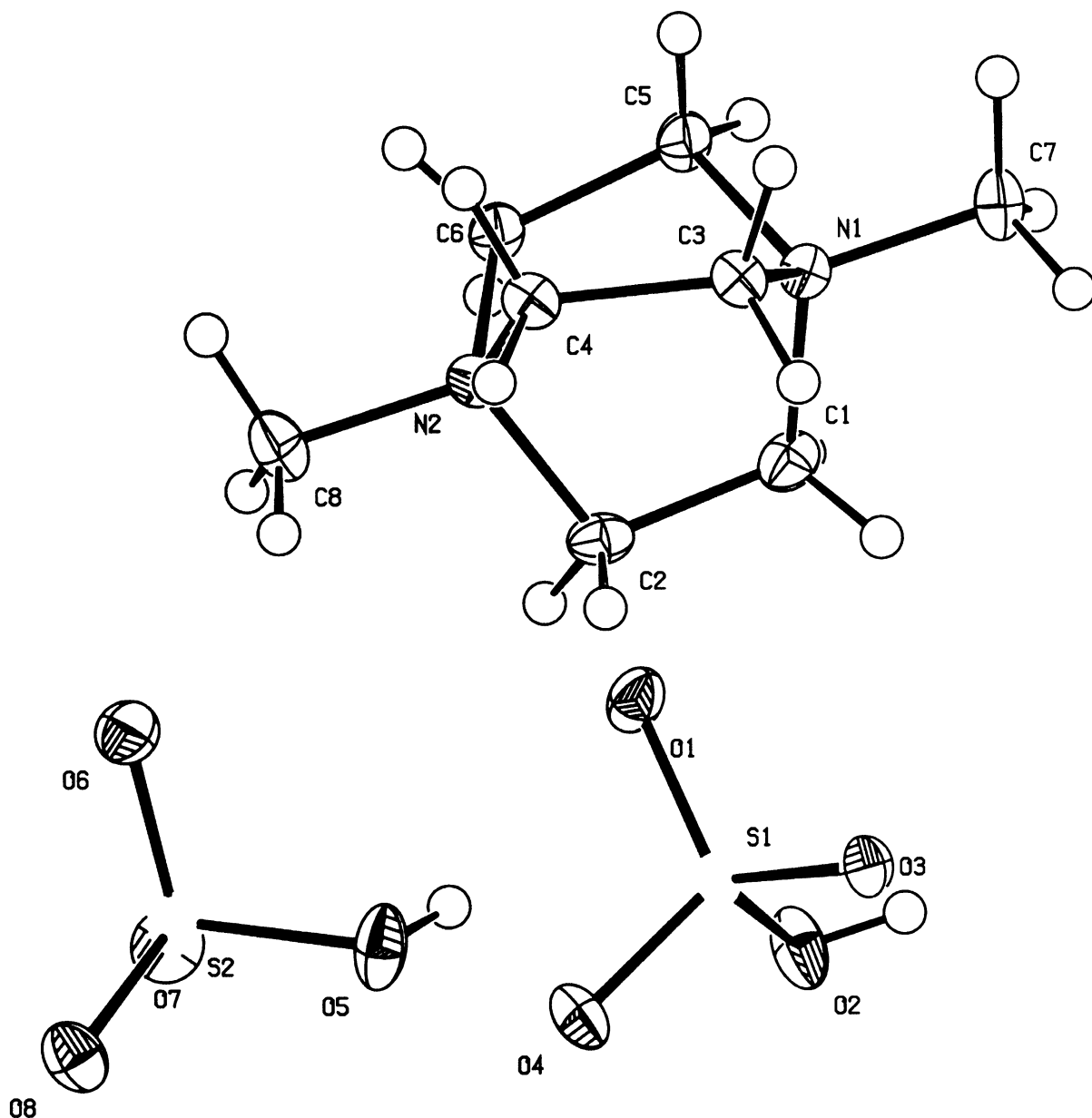
Bezbarvé krystaly **DMDabS2** jsou mimořádně dobře rozpustné ve vodě a látku není možné promývat na fritě ani vychlazenou vodou. Sloučenina je nadto hygroskopická a její krystalky zanechané volně v laboratoři na hodinovém skle se během ani ne hodiny úplně rozpustí ve zkondenzované vzdušné vlhkosti. Z tohoto důvodu nebyla provedena ani elementární analýza.

**DMDabS2** krystaluje v jednoklonné soustavě v prostorové grupě  $P2_1/c$ . Nezávislá část buňky (obr. 18) obsahuje jeden kation 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia a dva anionty hydrogensíranové, tedy jednu vzorcovou jednotku. S ohledem na operace symetrie v grupě a obecnou polohu zmíněných částic obsahuje základní buňka nutně čtyři vzorcové jednotky.

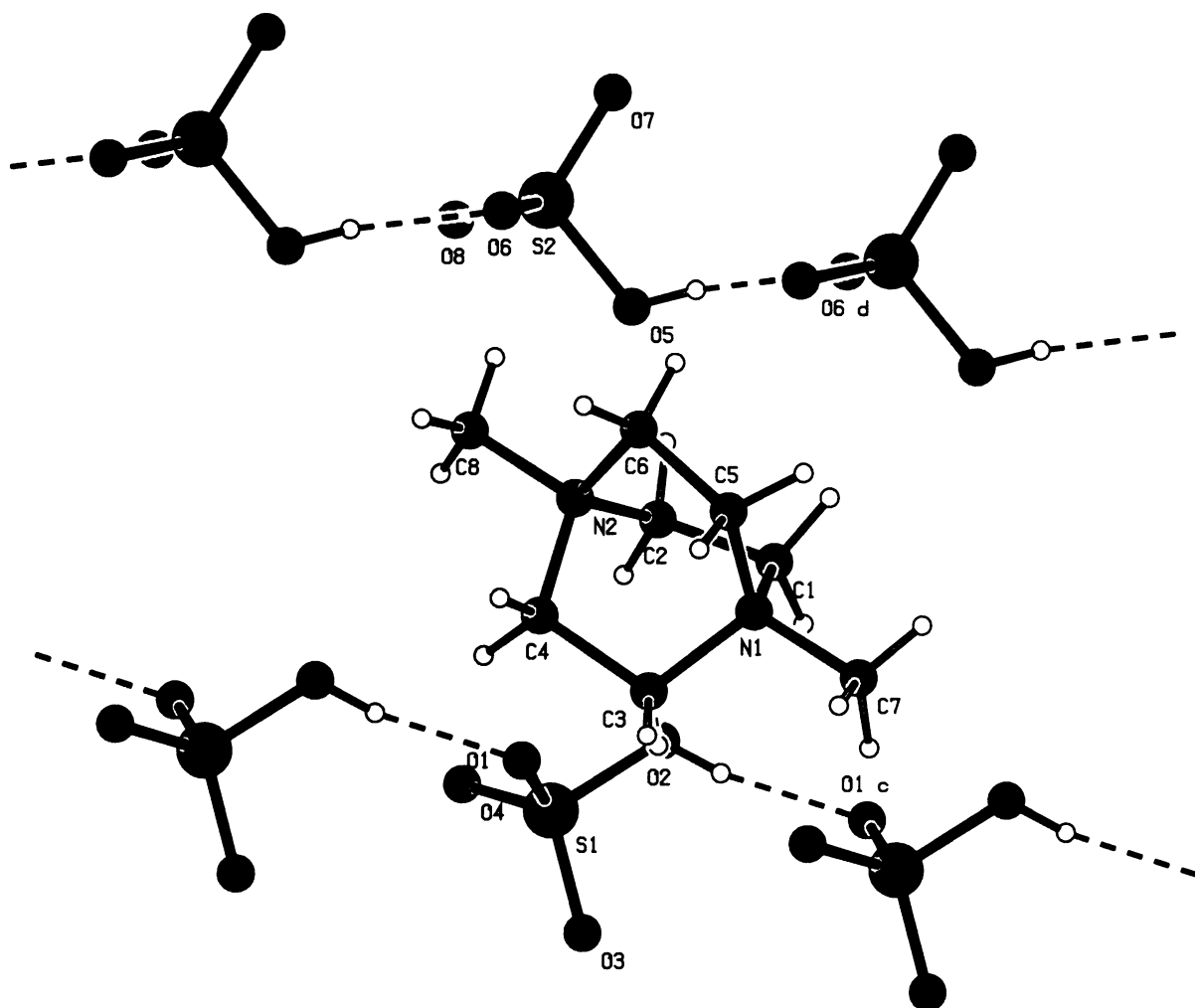
Ze symetrického hlediska je významné, že prostorová grupa zahrnuje operaci symetrie zrcadlení spjatou se skluznou rovinou, resp. v kombinaci se šroubovou dvoučetnou osou ještě inverzi dle středu symetrie. Tím se samozřejmě vzájemně generují oba optické isomery chirálního kationtu (prostorová chiralita související s polohou středového ethylenového můstku – viz diskuse u **DMDabP2** (str. 113)), a tedy krystal představuje racemickou směs optických isomerů chirálního kationtu, což je výrazný rozdíl oproti **DMDaP2**.

Pro kation sloučeniny a jeho konformaci platí stejná diskuse jako u **DMDabP2**. Nalézají se ve vaničkové konformaci. Pro úplnost uveďme, že valenční úhly C-N-C se pohybují v intervalu 108,33 (11) - 110,23 (11)°, čili jen s malými odchylkami od ideální tetraedrické koordinace zcela podobně k **DMDabP2**.

Zajímavé je uspořádání hydrogensíranových aniontů, které jsou propojeny v nekonečné řetězce poměrně krátkými vodíkovými vazbami (obr. 19). Z krystalografického hlediska lze rozlišit dva různé řetězce hydrogensíranových aniontů, což souvisí s přítomností dvou aniontů v nezávislé části buňky, ale odlišnost je veskrze formální. Ve střední části základní buňky se táhnou řetězce s vodíkovou vazbou dlouhou 2,5945 (14) Å a po jejich stranách, podél stěn A, se nalézají řetězce aniontů spojené vazbou o délce 2,5758 (14) Å. Oba typy řetězců probíhají rovnoběžně s krystalografickou osou *c*.



Obr. 18. Nezávislá část základní buňky *DMDabS2*



Obr. 19. Vodíkové vazby v **DMDabS2** – pohled ve směru osy *b*

### 7.2.3. Vibrační projevy **DMDabP2** a **DMDabS2**

V IR spektrech **DMDabP2** a **DMDabS2** lze pozorovat řadu společných vibračních projevů, které odpovídají totožné struktuře přítomné v obou látkách, jejich kationtu 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-dia. V oblasti valenčních vibrací C-H se objevují u **DMDabP2** (**DMDabS2**) maxima při 3023 (3025), 3009 (3008), 2992 (2992), 2972 (2972) a 2898 (2900)  $\text{cm}^{-1}$ . Ty musí náležet výhradně valenčním vibracím methylů na kvarternizovaných aminoskupinách a methylenů v ethylenových můstcích. Nicméně jejich přesná identifikace a popis pomocí běžně uváděných antisymetrických a symetrických vibrací

typu  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  a  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  a  $\nu_s(\text{CH}_2)$  je problematický nebo nemožný, neboť u tohoto silně polárního kationtu dochází nepochybně k interakci fundamentální valenční vibrace methylu a vyšších harmonických frekvencí jeho deformační vibrace [129]. V jejím důsledku se potom v této oblasti vyskytuje několik pásů a nikoli jenom čtyři. Dosti neobvyklé jsou i vysoké vlnočty těchto vibrací, běžněji se totiž  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  vyskytuje nad  $3000 \text{ cm}^{-1}$  jen v systémech s kruhovým pnutím či při vazbě methylu na  $\text{sp}^2$  uhlík. Posun k vyšším vlnočtům je však způsoben vazbou na kvartérní dusíkový atom, neboť i elektronegativita vazebného partnera výrazně ovlivňuje posici dotčených pásů. V Ramanových spektrech se manifestují vibrace typu  $\nu(\text{C-H})$  rovněž významně a nalézá se zde také větší množství pásů. U **DMDabP2** jsou to maxima  $3029, 2983, 2949$  a  $2870 \text{ cm}^{-1}$ , u **DMDabS2** maxima při  $3045, 3035, 3028, 3022, 2983, 2949$  a  $2870 \text{ cm}^{-1}$ .

Antisymetrické deformační vibrace methylové skupiny  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  se manifestují v oblasti, kde se projevuje i methylenová scissoring vibrace  $\text{sci}(\text{CH}_2)$  a navíc se blízko musí nalézat i symetrická deformační vibrace methylu  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , jejíž poloha je výrazně determinována elektronegativitou atomu, na nějž se skupina váže. Vyšší elektronegativita ji posunuje k vyšším vlnočtům, a proto hrozí koinkidence. Všechny tyto deformační C-H vibrace můžeme lokalizovat jenom souhrnně do výčtu pásů pro **DMDabS2 (DMDabP2)**  $1470 (1471), 1453 (1452), 1432, 1392 (1384)$  a  $1378 (1374) \text{ cm}^{-1}$ . Ty mají své protějšky i v Ramanových spektrech u **DMDabS2 (DMDabP2)**:  $1476 (1479), 1451 (1453), 1396 (1399), 1380 (1375)$ . Obecně platí, že zmíněné vibrace zde dosahují obdobné intenzity kromě symetrické deformační vibrace  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , a tak bychom mohli předpokládat, že právě jí v IR odpovídají u **DMDabS2 (DMDabP2)** pásy  $1432 (1430) \text{ cm}^{-1}$ . Další pro obě látky prokazatelně společné vibrační projevy v IR mají maxima u **DMDabS2 (DMDabP2)**  $1146 (1145), 888 (886), 853 (847)$  a  $433 (434) \text{ cm}^{-1}$ . Slabý, ale ostrý pás při  $1146 (1145) \text{ cm}^{-1}$  náleží rocking vibraci methylu  $\rho(\text{CH}_3)$ . Ostatní vibrace budou odpovídat skeletálním vibracím C-C a rovněž deformačním vibracím  $\text{CH}_2$ . V Ramanově spektru jsou oběma látkám dále společné pásy u **DMDabS2 (DMDabP2)** při  $1347 (1346), 1335 (1332), 1307 (1308), 1087 (1089), 1055 (1055), 1040 (1042), 1015 (1016), 972 (972), 849 (849), 720 (720), 557 (557)$  a při  $460 (460) \text{ cm}^{-1}$ . Ty musí rovněž odpovídat vibracím kationtu ve smyslu skeletálních vibrací C-C a deformačních vibrací  $\text{CH}_2$ . V Ramanově spektru **DMDabS2 (DMDabP2)** se dají dobře identifikovat poměrně zřetelné vibrace  $\nu(\text{CN})$  tvořící dva pásy při  $1055 (1055)$  a  $1040 (1042) \text{ cm}^{-1}$ .

Výrazným projevem hydrogensíranového aniontu v **DMDabS2** jsou vibrace  $\nu(\text{OH})$ , které vytvářejí velmi široký pás s několika maximy v oblasti  $3400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  IR spektra. Anion se dále manifestuje v IR spektru (Ramanově spektru) mohutným pásem při  $1182$  ( $1164$ )  $\text{cm}^{-1}$  odpovídajícím  $\nu_3(\text{SO}_4)$ . Lokalizace pásu  $\nu_1(\text{SO}_4)$  vychází z jeho velké intenzity v Ramanově spektru, kde se maximum nalézá při  $1015 \text{ cm}^{-1}$ , v IR při  $1011 \text{ cm}^{-1}$ . V IR spektru se silně projevuje i původně třikrát degenerovaná vibrace  $\nu_4(\text{SO}_4)$  s maximy při  $615$ ,  $592$ ,  $584$  a  $577 \text{ cm}^{-1}$ , V Ramanově spektru se objevují jen dvě maxima při  $602$  a  $576 \text{ cm}^{-1}$ .

Dihydrogenfosforečnanový anion v **DMDabP2** se z hlediska valenčních vibrací  $\nu(\text{OH})$  v IR spektru manifestuje širokými difusními pásy s maximy přibližně kolem  $2700$ ,  $2293$  a  $1725 \text{ cm}^{-1}$ . Další vibrační projevy odvozené od samotného tetraedru  $\text{PO}_4$  jsou v IR spektru zastoupeny řadou pásů, z nichž lze spolehlivě interpretovat široké pásy s jednoznačně přiřaditelnými maximy jen při  $1027 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_3(\text{PO}_4)$  a  $946 \text{ cm}^{-1}$  -  $\nu_1(\text{PO}_4)$ .

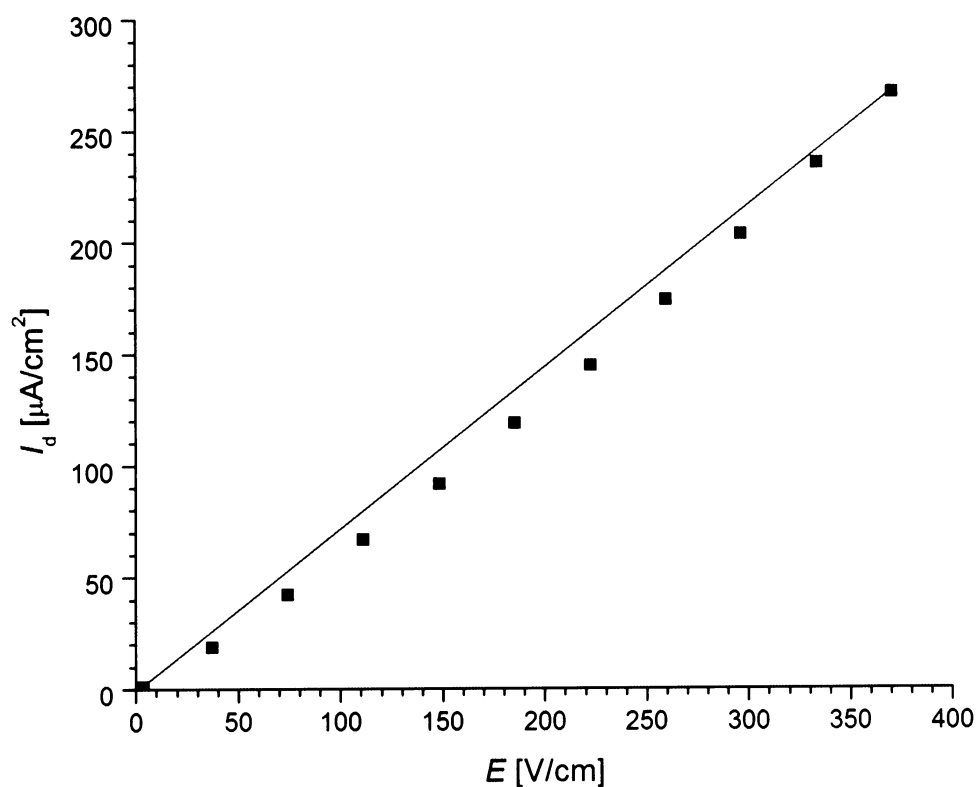
#### 7.2.4. Měření vodivosti

Protonová vodivost z hlediska této práce zajímavé struktury **DMDabP2** byla zatím studována jen DC metodami na polykrystalickém vzorku připraveném přesně definovaným způsobem, při kterém se lisoval prášek umletý kulovým mlýnkem a poté důkladně vysušený. Takové vodivostní měření samozřejmě smývá anisotropii vodivosti a je už proto problematické. Náhodná orientace krystalových zrn průměruje vodivost přes celý prostor, přes  $4\pi \text{ sr}$ . Tak se samozřejmě pro protonovou vodivost, která je u **DMDabP2** patrně vázaná výhradně na vrstvy rovnoběžné se stěnou buňky A, naměří průměrné hodnoty daleko menší, než je skutečná vodivost ve vybraných směrech. Druhý nepříjemný aspekt tohoto polykrystalického měření vyplývá ze skutečnosti, že neznáme téměř nic o přestupních odporech na hranicích jednotlivých zrn. Konečně je zde i problém povrchové čistoty těchto zrn. Avšak i přes tato úskalí může být takové měření relevantní při srovnávání některých látek a navíc může poskytnout důležitá data již na pouhém polykrystalickém materiálu.

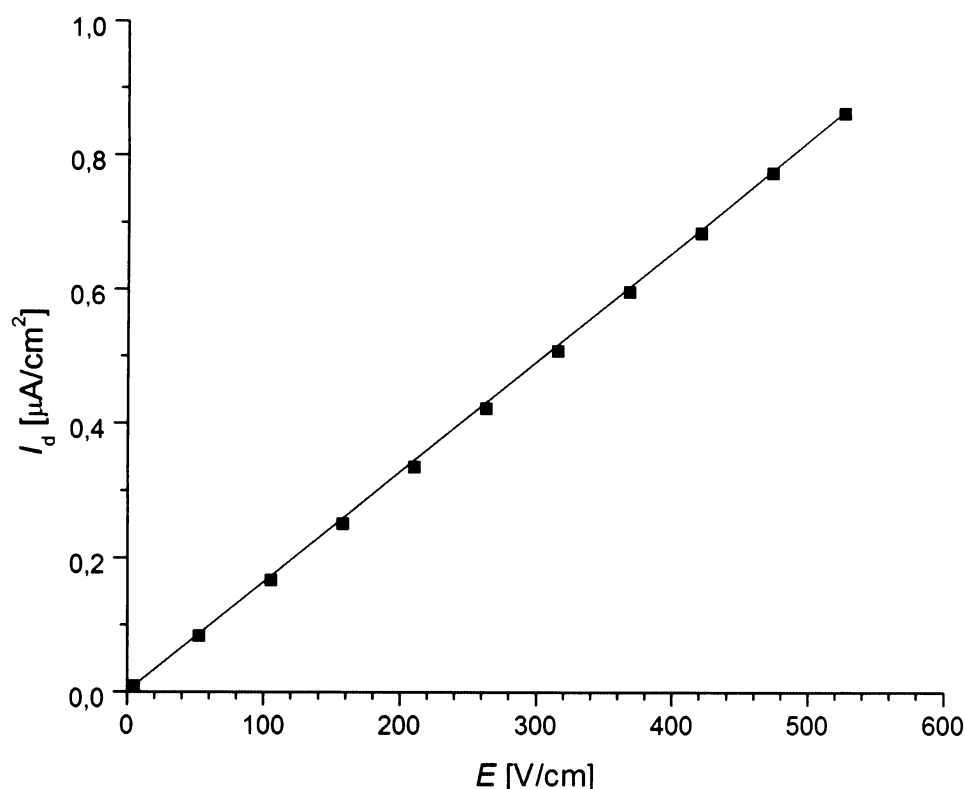
Závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole u **DMDabP2** (obr. 20) srovnáme s naměřenou závislostí pro zcela stejně připravenou tabletu bromidu draselného (obr. 21). Všimněme si nejen asi 360-krát větší vodivosti naměřené pro **DMDabP2**, ale především významné nelinearity této závislosti, která je u KBr takřka zanedbatelná. Tento nelineární průběh patrně bude souviset s analogickým jevem, který jsme diskutovali při



měření monokrystalu protonového vodiče **DabP2**. U KBr se protonová vodivost nemůže uplatňovat a očekáváme tedy zanedbatelnou vodivost a lineární průběh závislosti. Z naměřených dat je zřejmé, že pro KBr jsme určili měrný odpor daleko menší, než bychom očekávali pro izolant. Nicméně tento výsledek bude pravděpodobně souviset s naznačeným aspektem měření práškového vzorku, kde povrch jeho zrn může být poněkud problematický. Zrna KBr, ačkoli byla látka sušena v exsikatoru nad KOH stejně jako vzorek **DMDabP2**, mohla mít na povrchu adsorbovanou zbytkovou vodu, která zvýšila vodivost a snížila měrný odpor tohoto izolantu.



Obr. 20. Závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole v tabletě **DMDabP2**, červená linie je přímka spojující první a poslední bod měření.



Obr. 21. Závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole v tabletě KBr, červená linie je přímka spojující první a poslední bod měření.

I přes poměrně problematické aspekty výše uvedených měření můžeme uzavřít, že mají jistě alespoň informativní a semikvantitativní význam pro studium uvažovaných látek. U **DMDabP2** bychom mohli konstatovat, že vykazuje nezanedbatelnou protonovou vodivost (tab. 77). Nicméně pro studium její povahy ve vztahu ke struktuře, pro diskusi jejího mechanismu, který nás samozřejmě zajímá, je nezbytné připravit monokrystaly a získat anisotropní data.

Tab. 77. Vodivost tablet **DMDabP2** a KBr vyjádřená jako specifická vodivost měřená na vzorku o tloušťce  $t$  s poloměrem kruhového kontaktu  $r$ :

				Poznámka
<b>DMDabP2</b>	2,70	3,60	7,228 (28)	nejvyšší hodnota měřené vodivosti
KBr	1,90	3,75	0,01641 (26)	lineární regrese

## 7.3. Některé nové hydrogensírany

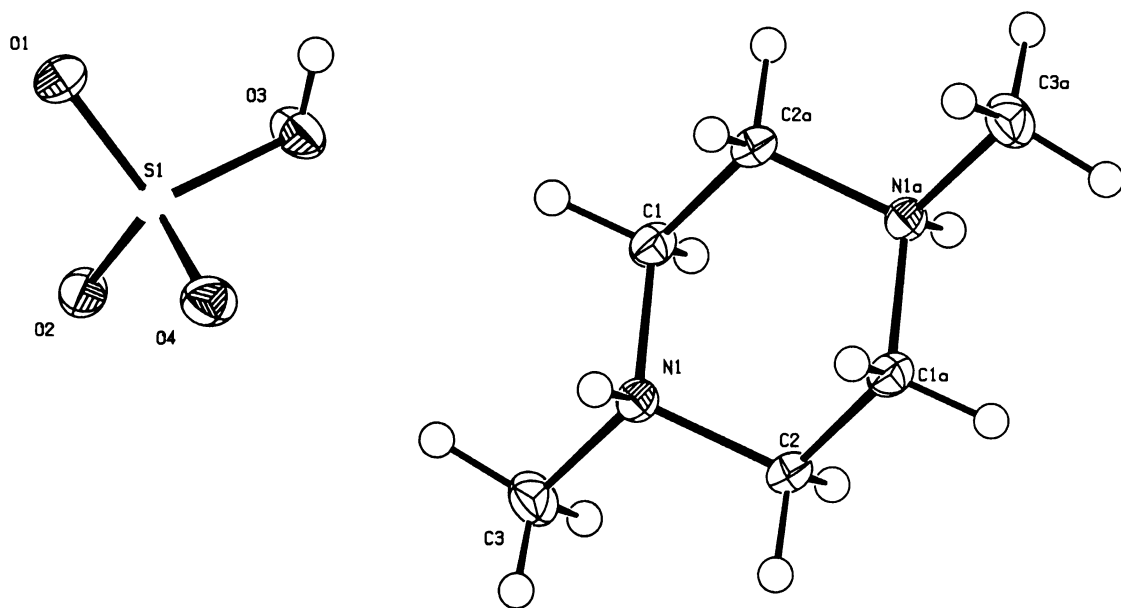
### 7.3.1. Hydrogensíran 1,4-dimethylpiperazinia(2+) (DMPiprS2)

**DMPiprS2** krystaluje velmi obtížně až z velmi koncentrovaných vodných roztoků v podobě bezbarvých nejčastěji tyčinkovitých až vláknitých krystalků. Látka je velmi dobře rozpustná ve vodě, ale získání vhodných monokrystalů pro rtg měření je z těchto roztoků dosti obtížné.

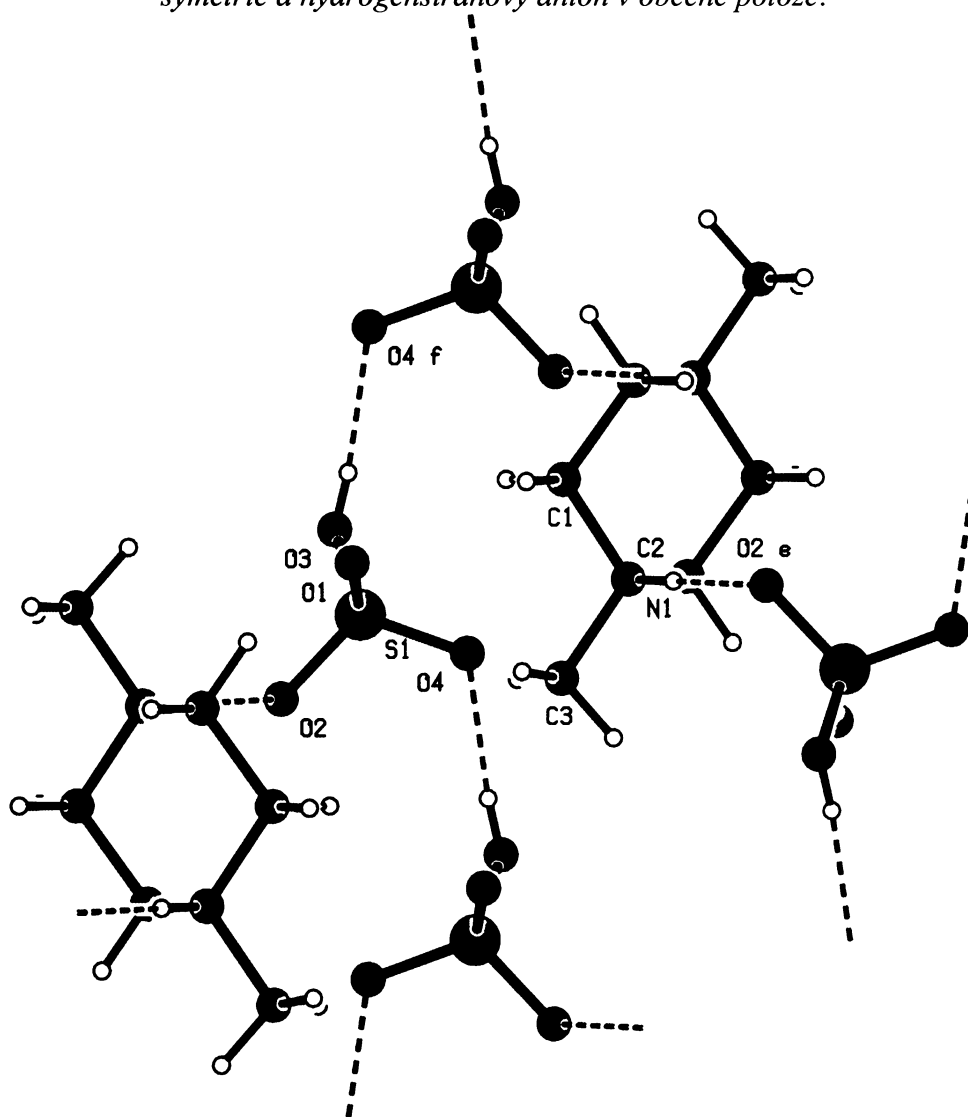
Látka krystaluje v jednoklonné soustavě se strukturou náležící do prostorové grupy  $P2_1/c$ . Základní buňka obsahuje pouze dvě vzorcové jednotky (obr. 22). Už ze základních úvah o symetrii prostorové grupy  $P2_1/c$  [130] vyplývá, že kation této soli, který se ve vzorcové jednotce vyskytuje pouze jednou, musí mít sám o sobě střed symetrie, neboť se v základní buňce musí nalézat právě na středu symetrie. Pro anionty samozřejmě obdobná úvaha neplatí, protože jsou ve vzorcové jednotce dva a v buňce tudíž čtyři, což odpovídá multiplicitě obecné posice.

Kation 1,4-dimethylpiperazinia(2+) je skutečně centrosymetrický. Vykazuje židličkovou konformaci a obě methylové skupiny substituující dusík zaujímají ekvatoriální polohy na diazacyklohexanovém kruhu.

Hydrogensíranové anionty jsou prostřednictvím vodíkových vazeb zapojeny do nekonečných řetězců rovnoběžných s krystalografickou osou  $c$ . Délka této vodíkové vazby typu O-H...O je 2,6190 (14) Å. Vedle této vodíkové vazby se ve struktuře uplatňuje ještě vodíková vazba typu N-H...O s délkou 2,7552 (13) Å, kterou jsou napojeny hydrogensíranové anionty na protonizované dusíkové atomy diazacyklohexanového kruhu.



Obr. 22. Strukturní motiv **DMPiprS2** – kation 1,4-dimethylpiperazinia(2+) na středu symetrie a hydrogensíranový anion v obecné poloze.



Obr. 23. Vodíkové vazby v **DMPiprS2** – pohled ve směru osy *a*

### 7.3.1.1. Vibrační projevy **DMPiprS2**

V IR (Ramanově) spektru se vyskytují pásy valenčních vibrací C-H methylových i methylenových skupin dimethylpiperaziniového kationtu. Podotkněme, že dimethylpiperaziniový kation je strukturně velmi blízký kationtu 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-diia, u kterého jsme již důsledně diskutovali určité aspekty těchto vibrací (str. 118), přičemž právě methylové a methylenové skupiny jsou téměř analogické v obou kationtech. Byla zdůrazněny zejména dvě úskalí, jednak složitost spektra těchto polárních struktur, kde dochází k interakci fundamentální valenční vibrace a vyšší harmonické deformační vibrace methylu a jednak vliv elektronegativity atomu vázajícího methyl či methylen na vlnočty jejich vibrací. Uzavřeme tedy rovnou, že lze spolehlivě říci jen to, že v IR (Ramanově) spektru valenčním vibracím methylu a methylenu odpovídají projevy při 3011 (3010), 2992 (2983) a 2980 (2972)  $\text{cm}^{-1}$ .

Obdobně se odvolajme na diskusi (str. 119) týkající se antisymetrické a symetrické deformační vibrace C-H v methylu a scissoring vibrace methylenu  $\text{sc}(\text{CH}_2)$ . Opět není možné spolehlivě rozlišit identitu odpovídajících pásů, jejichž maxima se v IR (Ramanově) spektru nalézají při 1476 (1479), 1462 (1461) a 1456 (1443)  $\text{cm}^{-1}$ .

Novým projevem kationtu oproti methylovanému diazabicyklo[2.2.2]oktanu jsou projevy protonizované sekundární aminoskupiny spojené s valenčními vibracemi  $\nu(\text{NH}^+)$ . Musíme ale zdůraznit, že protonizovaná aminoskupina vytváří vodíkovou vazbu k hydrogensíranovým aniontům. Ta pak způsobuje, že se na místo širokého pásu objevuje typická skupina ostrých pásů známá ze spekter halogenidů protonizovaných aminů [130]. V IR spektru do této skupiny přiřazujeme maxima při 2715, 2609, 2561 a 2494  $\text{cm}^{-1}$ . Maxima nalézající se v IR při vyšších vlnočtech, totiž peaky 3354, 3312 a 3227  $\text{cm}^{-1}$  a vůbec celý široký pás v oblasti 3500 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  lze interpretovat jako  $\nu(\text{OH})$  hydrogensíranového aniontu zapojeného do systému vodíkových vazeb.

Nejsilnější vibrační projev aniontu představuje rozštěpený pás původně trojnásobně degenerované vibrace  $\nu_3(\text{SO}_4)$  s maximy při 1204, 1177 a 1141  $\text{cm}^{-1}$ , který se v Ramanově spektru projevuje u 1175 a 1153  $\text{cm}^{-1}$ . Nejintenzivnější pás v Ramanově spektru látky je  $\nu_1(\text{SO}_4)$  s vlnočtem 1021  $\text{cm}^{-1}$ , kterému patrně odpovídá pás při 1009  $\text{cm}^{-1}$  v IR spektru. Pás

$\nu_4(\text{SO}_4)$  je v IR spektru rozštěpený a souvisejí s ním maxima 615, 592, 584 a 576  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco v Ramanově spektru ho popisují vlnočty 600 a 574  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.3.2. Hydrogensíran tetrafenylarsonia (AsPh<sub>4</sub>S)

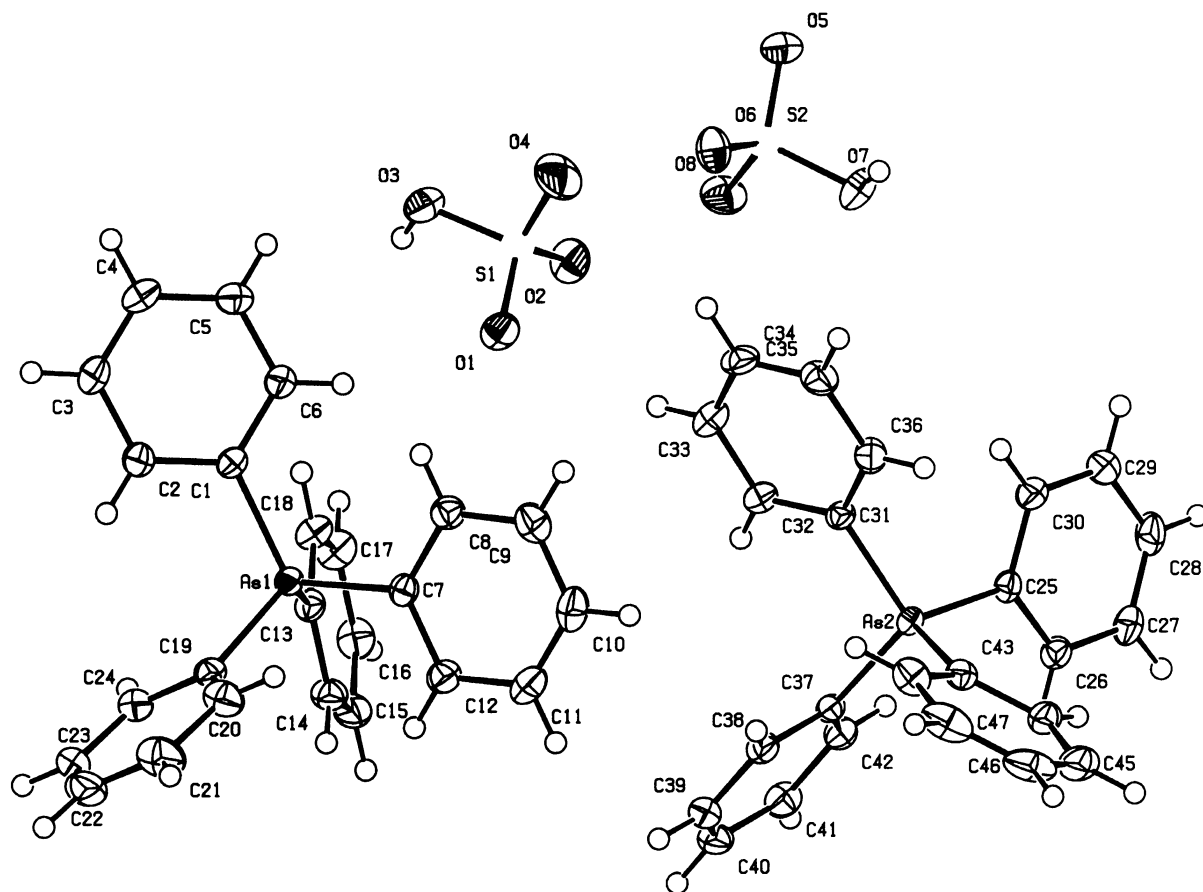
Velmi pomalou krystalizací lze získat měřitelné monokrystaly této bezbarvé látky, která je dobře rozpustná ve vodě i v ethanolu. Nejlepší výsledky byly dosaženy krystalizací v lednici (7 °C) z vodného roztoku umístěného v exsikátoru nad KOH.

Sloučenina krystaluje v trojklonné soustavě a struktura náleží do prostorové grupy  $P\bar{1}$ . V nezávislé části základní buňky (obr. 24) se nalézají dva kationty tetrafenylarsonia a dva hydrogensíranové anionty. To odpovídá polovině základní buňky, počet vzorcových jednotek je čtyři. Opět se zde setkáme s tendencí k rozvrstvení hydrofilních a hydrofobních specií do samostatných vrstev, která se projevuje velmi podobně jako u dále probírané struktury **AnP**, přestože složené z dosti odlišných jednotek. Zhruba ve střední rovině buňky se opět nalézají nepolární části, tetrafenylarsoniové kationty, zatímco kompenzující anionty hydrogensíranové leží těsně u stěny buňky A. Střed symetrie generuje pak druhou polovinu buňky analogicky ke struktuře **AnP**. Symetricky generované kationty tetrafenylarsonia jsou totiž umístěny ve střední části, zatímco hydrogensíranové anionty se dostávají do blízkosti protilehlé stěny základní buňky. Ve výsledku tak dostáváme vrstvy tetrafenylarsoniových kationtů střídající se s vrstvami hydrogensíranových aniontů podél krystalografické osy *a*.

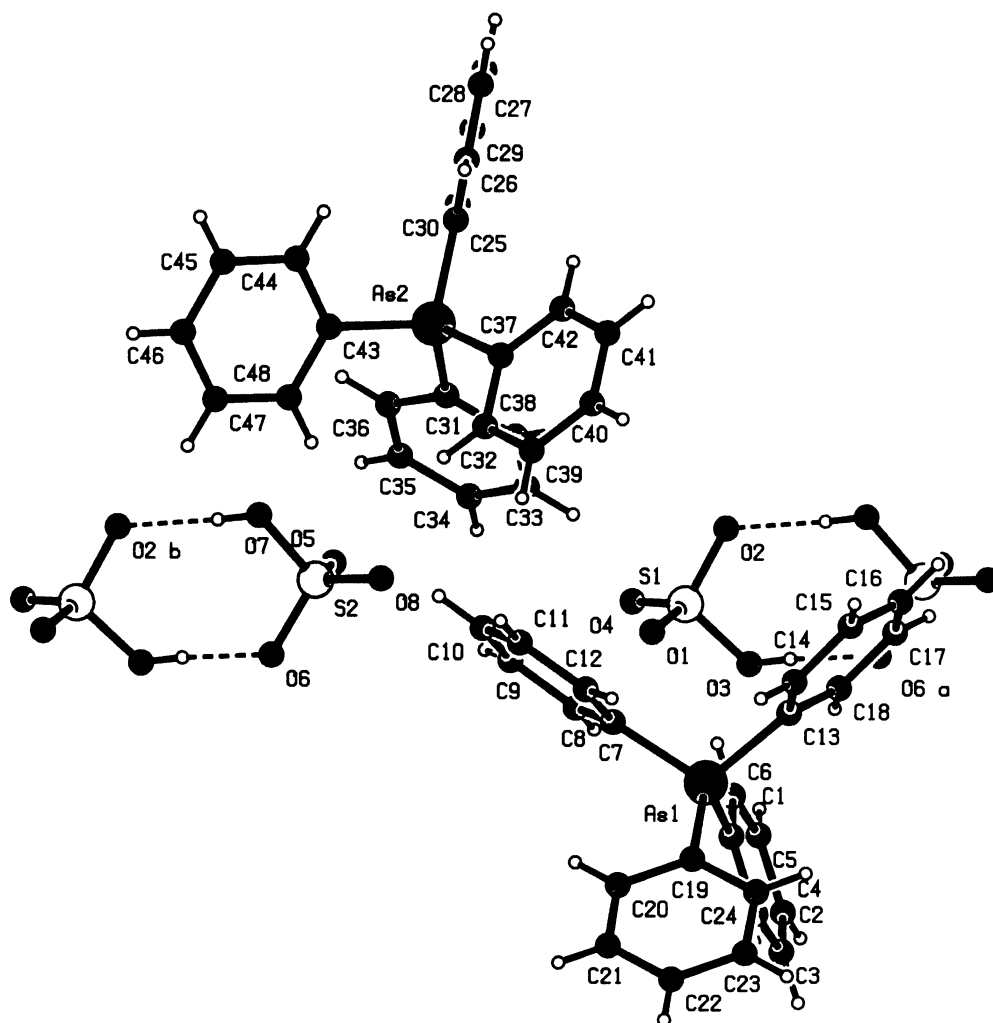
Žádné  $\pi$ -interakce mezi benzenovými jádry nejsou pozorovány a jejich vzájemné rozmístění odpovídá stérickým vlivům fenylových zbytků. Zmíňme parametry tetraedrického uspořádání atomů uhlíku kolem arsenu. Vazebné vzdálenosti As-C se pohybují v rozmezí 1,9075 (16) - 1,9149 (16) Å a valenční úhly C-As-C v intervalu 107,28 (7) - 111,65 (7)° s výjimkou úhlu C7-As1-C1 s hodnotou 114,19 (7)°. Tato drobná odchylka od ideálního tetraedrického uspořádání pro poměrně velký tetraedr  $\text{AsC}_4$  je patrně způsobena stérickou repulzí mezi fenylovým zbytkem C1 až C6 a fenylovým zbytkem C19 až C24 sousední buňky nalézající se na ekvivalentní pozici 1-x, 1-y, 1-z.

Hydrogensíranové anionty nevytvářejí ani souvislou síť, ani souvislé řetězce vodíkových vazeb, ale vyskytují se v izolovaných párech spojených dvěma vodíkovými vazbami (obr. 25). Zmíněná absence kontinua vodíkových vazeb a výskyt 0-dimensionálních

systémů souvisí zřejmě s velkou plochou, kterou musí (nebo může) obsadit poměrně malý počet hydrogensíranových aniontů kompenzující stejný počet velkých kationtů tetrafenylarsonia. Tím jsou hydrogensíranové anionty prostorově značně „naředěny“ a rovněž s ohledem na elektrostatické interakce není zapojení do souvislých sítí vodíkových vazeb výhodné. Vodíkové vazby typu O-H...O jsou dlouhé 2,634 (2) a 2,692 (2) Å a patří ke slabším vodíkovým vazbám. Pozoruhodné je, že takovéto vazby se objevují na víceméně izolovaných párech hydrogensíranových aniontů, které nevykazují další zapojení do struktury a nejsou zřejmě příliš ovlivněny svým okolím.



Obr. 24. Nezávislá část základní buňky *AsPh4S*.



Obr. 25. Vodíkové vazby v *AsPh4S* – pohled ve směru osy *a*.

### 7.3.2.1. Vibrační projevy *AsPh4S*

Úvodem podotkneme, že interpretace v základě vycházela ze separace vibračních projevů tetrafenylarsoniového kationtu od zbytku spektra, která byla provedena za pomoci spekter dihydrogenfosforečnanu téhož kationtu. Ovšem konečný výčet vibrací kationtů nelze podat, neboť silné absorpční pásy fosforečnanových jednotek mohly ovlivnit rozpoznatelnost slabších vibračních projevů tetrafenylarsonia, a tedy důsledný soupis založený na těchto látkách by nemusel být zcela adekvátní.

Valenční vibrace fenylových skupin  $\nu(\text{CH})$  se manifestují v IR spektru při 3082 a 3060  $\text{cm}^{-1}$ , v Ramanových spektrech se silně projevují při 3068 a 3060  $\text{cm}^{-1}$ . Rovinné deformační vibrace fenylových zbytků  $\delta(\text{CH})$  vytvářejí v Ramanově spektru nejintenzivnější pás při 1002  $\text{cm}^{-1}$ . Z interpretačního hlediska jsou však důležité především mimorovinné



deformační vibrace, jmenovitě  $\gamma(\text{CH})$  nacházející se v IR spektru při  $750 \text{ cm}^{-1}$ , která je intenzivnější než kruhová mimorovinná deformační vibrace  $\text{rg}(\text{CC})$  při  $692 \text{ cm}^{-1}$ . Tato dvojice pásů odpovídá právě monosubstituovanému benzenu. V Ramanově spektru nejsou tyto vibrační projevy příliš patrné. V oblasti vyšších harmonických a kombinačních vibrací odvozených od mimorovinných deformačních vibrací  $\gamma(\text{CH})$  se v IR spektru objevují čtyři pásy s maximy při 1998, 1918, 1837 a  $1773 \text{ cm}^{-1}$ , jejichž počet i přibližně stejné intenzity přesně odpovídají monosubstituovanému benzenovému jádru. Valenční vibrace  $\nu(\text{C}=\text{C})$  benzenového jádra se projevují v IR spektrech obecně čtyřmi pásy variabilních intenzit, které se zde objevují při 1616, 1578, 1476 a  $1442 \text{ cm}^{-1}$ . Kromě prvního pásu mají své protějšky i v Ramanově spektru, kde je druhý pás při  $1578 \text{ cm}^{-1}$  velmi intenzivní. V IR spektru je ještě dobře přiřaditelná další kruhová mimorovinná deformační vibrace  $\text{rg}(\text{CC})$  při  $468 \text{ cm}^{-1}$ , které náleží nejintenzivnější pás v celém IR spektru na rozdíl od Ramanova spektra, kde je zřejmě velmi slabá. V oblasti pod  $700 \text{ cm}^{-1}$  se dále nalézají skeletální vibrace tetraedrického uspořádá  $\text{AsC}_4$ .

Valenční vibrace  $\nu(\text{OH})$  se projevují v IR širokým pásem s několika maximy v oblasti  $3200 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ , jehož difusní charakter a složitější struktura je typická pro hydrogensíraný [130].  $\text{HSO}_4^-$  se v IR spektru výrazně manifestuje na tři hlavní části rozštěpeným, původně třikrát degenerovaným pásem  $\nu_3(\text{SO}_4)$  s maximy při 1239, 1226, 1192, a  $1175 \text{ cm}^{-1}$ , v Ramanově spektru jsou dobře přiřaditelná maxima jen při 1185 a  $1166 \text{ cm}^{-1}$ . Pás v Ramanově spektru při  $1025 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající  $\nu_1(\text{SO}_4)$  je intenzivnější než jeho projev v IR spektru při  $1024 \text{ cm}^{-1}$ . Původně degenerovaný pás  $\nu_4(\text{SO}_4)$  se v IR spektru štěpí a vykazuje maxima při 621, 594 a  $583 \text{ cm}^{-1}$ . V Ramanově spektru se projevuje jen slabě při  $583 \text{ cm}^{-1}$ .

### 7.3.3. Hydrogensíran dicyklohexylamonium (DCHS)

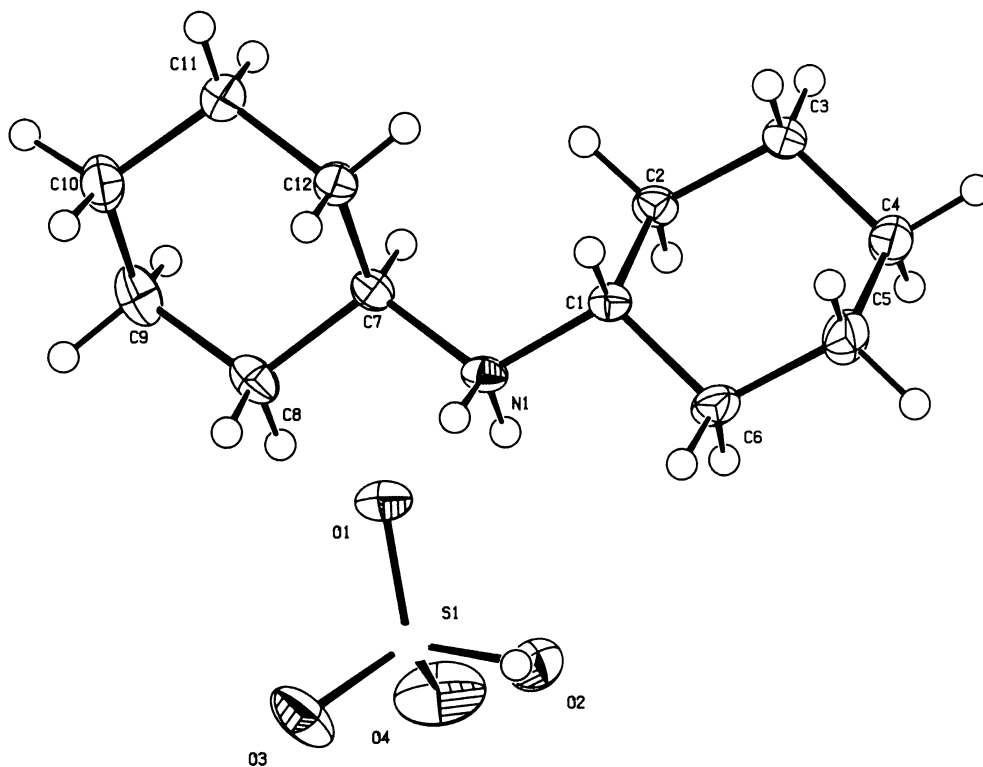
**DCHS** velmi ochotně krystaluje ze směsných roztoků methanolu a vody o různém poměru. Samotná sůl je také rozpustná v čisté vodě, ze které se dá dobře rekrystalovat. Pomalou volnou krystalizací lze získat velké a kvalitní monokrystaly. Látka je bezbarvá a za normálních podmínek stálá na vzduchu.

**DCHS** krystaluje v trojklonné soustavě v prostorové grupě  $P\bar{1}$ . Základní buňka obsahuje dvě vzorcové jednotky a na nezávislou část (obr. 26) připadá tedy pouze jedna vzorcová jednotka.

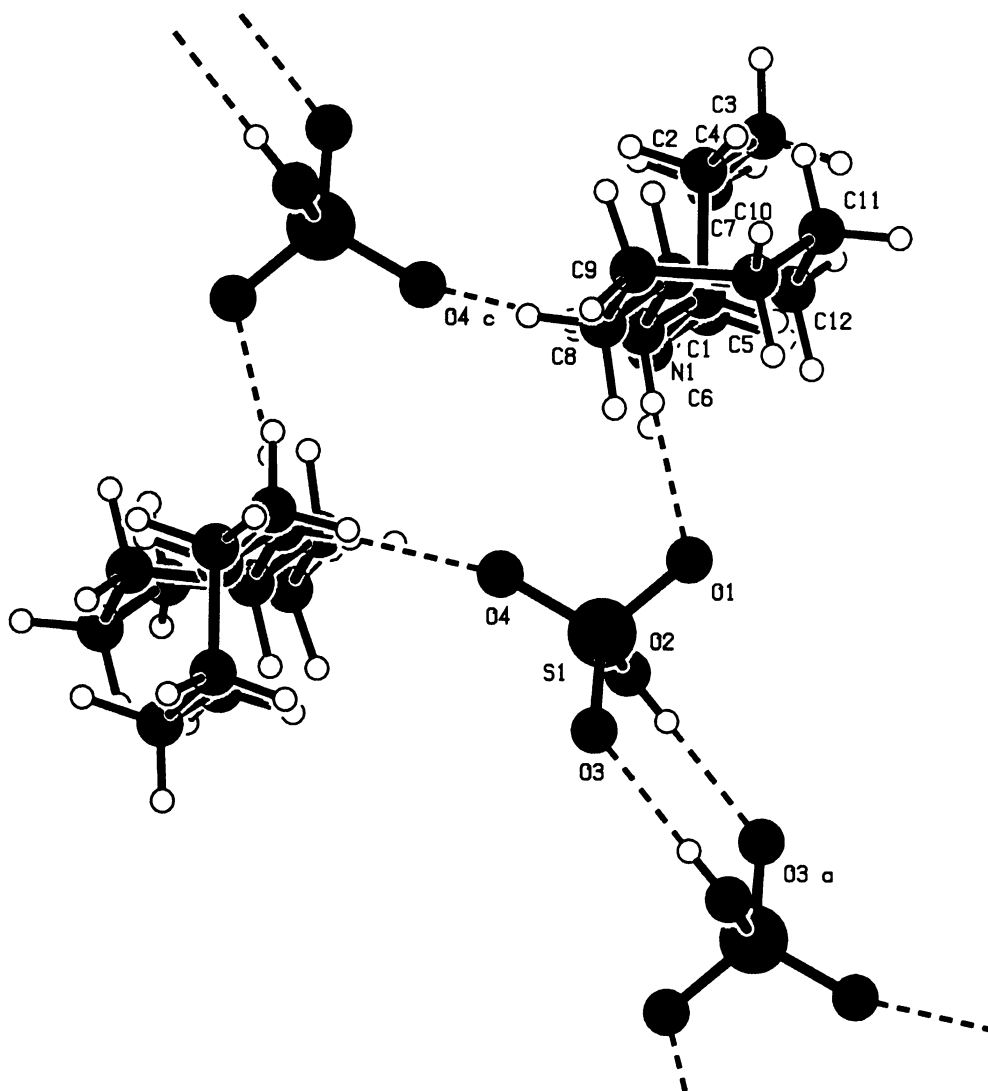
Oba cyklohexanové kruhy protonizovaného aminu mají obvyklou židličkovou konformaci. Z hlediska každého cyklohexanového kruhu je cyklohexylamonný substituent připojen do ekvatoriální polohy, zatímco axiální obsazuje atom vodíku. Konformaci celé protonizované base můžeme popsat vzájemně kolmým polohováním rovin židličkových konformací cyklohexanových kruhů, které je zřejmě stéricky nejvýhodnější. Větší stérické repulsi cyklohexanových kruhů na atomu dusíku rovněž odpovídá větší valenční úhel C7-N1-C1 - 116,85 (9)°, než je u pravidelného tetraedru či pyramidální deformaci založené na aplikaci VSEPR.

Na protonizovaný dusík se váže hydrogensíranový anion jednak z nezávislé části buňky vodíkovou vazbou o délce 2,8678 (13) Å a jednak hydrogensíranový anion ze sousední buňky kratší vazbou o délce 2,7815 (15) Å (obr. 27).

Hydrogensíranové anionty se sdružují do párů spojených dvěma vodíkovými vazbami, kde jedna vazba je generována přes střed symetrie z druhé. Tyto vodíkové vazby mají délku 2,6406 (16) Å. Vedle toho jsou, jak vyplývá z výše uvedeného, i zbylé dva kyslíkové atomy každého hydrogensíranového aniontu využity k tvorbě vodíkových vazeb na protonizovaný dicyklohexylamin.



Obr. 26. Nezávislá část základní buňky *DCHS*.



Obr. 27. Vodíkové vazby v **DCCHS** – pohled ve směru osy *c*.

### 7.3.3.1. Vibrační projevy **DCCHS**

V IR spektru **DCCHS** lze připsat pásy s maximy při 2940, 2931 a 2855  $\text{cm}^{-1}$  valenčním vibracím C-H v methylenových skupinách cyklohexylových zbytků a v methylenové skupině substituované protonizovanou aminoskupinou. Právě její valenční vibrace bude posunutá k vyšším vlnočtům a zřejmě jí přísluší peak 2940  $\text{cm}^{-1}$ . V Ramanově spektru rozlišíme daleko více maxim valenčních vibrací C-H a to při 2968, 2952, 2934, 2910, 2900 a 2863  $\text{cm}^{-1}$ . Na oblast těchto vibrací navazuje v IR spektru překvapivě bohatá série ostrých pásů, které patrně souvisí s protonizovanou aminoskupinou, přičemž by je pravděpodobně bylo možné spojovat skutečně s valenčními vibracemi  $\nu(\text{NH}^+)$ . Podobné systémy pásů bývají někdy pozorovány v pevné fázi a setkali jsme se s nimi již u **DMPiprS2** (viz str. 125), avšak v případě **DCCHS** značně překvapuje právě výrazná ostrost těchto maxim a vyvolává i jistou pochybnost.

Porovnáním s pomocným spektrem dihydrogenfosforečnanu dicyklohexylamonia se ukazuje, že do této skupiny můžeme započítat zřejmě celou řadu maxim: 2808, 2758, 2725, 2630, 2520 a 2421  $\text{cm}^{-1}$ . Nicméně některá maxima nacházející se v této oblasti patrně souvisejí s valenčními vibracemi  $\nu(\text{OH})$  hydrogensíranových aniontů.

Absorpční pás s maximem při 1460  $\text{cm}^{-1}$  a s raménkem při 1445  $\text{cm}^{-1}$  v IR spektru, který má v Ramanově spektru analogii s maximem při 1446  $\text{cm}^{-1}$  a s raménkem při 1461  $\text{cm}^{-1}$  zřejmě odpovídá nůžkovým vibracím  $\nu(\text{CH}_2)$ . Přiřazení skeletálních vibrací C-C cyklohexanového kruhu je poměrně problematické s ohledem na silné a četné projevy aniontů.

Hydrogensíranový anion se manifestuje v IR spektru řadou intenzivních vibračních projevů jako je  $\nu_3(\text{SO}_4)$ , kterému určitě náleží maxima 1203 a 1182  $\text{cm}^{-1}$ . V Ramanově spektru lze jistě  $\nu_3(\text{SO}_4)$  připsat pás při 1204  $\text{cm}^{-1}$ . Intenzivní pás v Ramanově spektru při 1034  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá  $\nu_1(\text{SO}_4)$  a je možné jej ve slabší podobě a při stejném vlnočtu nalézt i v IR spektru. Maxima při 615, 592 a 585  $\text{cm}^{-1}$  v IR spektru náleží rozštěpenému pásu  $\nu_4(\text{SO}_4)$ , který se v Ramanově spektru manifestuje maximy při 595 a 582  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7.4. Některé nové kyselé fosforečnany

### 7.4.1. Kyselé fosforečnany 1-(1-naftyl)ethylamonia

Zájem o krystalizaci těchto látek vyplynul, jak bylo již uvedeno, z publikované struktury [131] látky 4,5 hydrátu dihydrogenfosforečnanu hydrogenfosforečnanu ((S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia (1+)). Tento kyselý fosforečnan byl v citované práci připraven z opticky čistého levotočivého isomeru výchozího aminu, přičemž krystaloval v jednoklonné soustavě v prostorové grupě  $C_2$ . V práci se uvádí, že sloučenina byla získána krystalizací z roztoku base a kyseliny v poměru 2 : 1. Nicméně pro úplnost dodáváme, že není zcela zřejmé, zda se pracovalo s faktorizovaným roztokem kyseliny či zda se roztok kyseliny připravil definovaným ředěním koncentrované kyseliny na základě přibližné koncentrace deklarované výrobcem. V druhém případě by údaj o molárním poměru složek matečného louhu byl přibližný.

My jsme ovšem pracovali s racemickým 1-(1-naftyl)ethylaminem, nikoli s čistými optickými isomery a dále jsme zásadně používali faktorizované roztoky kyselin, aby bylo přesně známé složení matečného louhu. Z roztoku o přesném molárním poměru base a kyseliny 2,0 : 1,0 nám krystalovala jednoduchá sůl hydrogenfosforečnan 1-(1-naftyl)ethylamonium (NEA2P), která odpovídala stechiometrickému složení matečného louhu (kongruentní systém). Nicméně z roztoku o molárním poměru base a kyseliny 3,0 : 2,0, který vystihuje stechiometrii podvojného systému dihydrogenfosforečnanu hydrogenfosforečnanu (*S*)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonium (1+), krystaloval dihydrogenfosforečnan 1-(1-naftyl)ethylamonium (1+) v jednodušné soustavě (NEAP-β). Tato konkrétní krystalizace byla přerušena v momentě, kdy objem matečného roztoku klesl na ¼. Dle polykrystalické difrakce se nakonec ukázalo, že separovaný pevný podíl je fázově čistý, tedy v roztoku docházelo ke krystalizaci toliko jednodušného dihydrogenfosforečnanu. Již teď tedy můžeme shrnout, že se nepodařilo získat sůl racemického kationtu o složení (3 : 2) analogickém k soli připravené z opticky čistého isomeru tohoto chirálního aminu, ačkoli bylo vyzkoušeno složení matečného roztoku 1 : 2 (dle původní práce) i 3 : 2 (dle stechiometrie). Tento zajímavý výsledek je samozřejmě zatížen určitou nejistotou (skutečné složení matečného roztoku v původní práci, chemická čistota aminů, teplotní režim,..), ale s ohledem na vyzkoušení obou molárních poměrů a podobného postupu není příliš pravděpodobné, že by existovaly podmínky, za nichž krystaluje sůl s racemickým kationtem takového stechiometrického složení (a takového vzájemného uspořádání kationtu a protiiontů), jaké se objevuje při krystalizaci s opticky čistým chirálním kationtem. Tento překvapivý závěr by se dal vysvětlit z krystalochemického hlediska.

Kombinace obsahující toliko jediný optický isomer geometricky vyhraněného chirálního kationtu a nechirální protiionty umožňuje zcela konkrétní energeticky velmi výhodné (mřížková energie) vzájemné uspořádání tohoto kationtu a protiiontů ve struktuře, s kterým je spjatá mimo jiné daná síť vodíkových vazeb. Přesně takového uspořádání však v případě kombinace obou optických isomerů a nechirálních protiiontů dosáhnout nelze, a to z prostého důvodu – kvůli translační symetrii. Je sice možné představit si a vytvořit lokální uspořádání kolem druhého isomeru daného chirálního kationtu zcela analogického k uspořádání, které jsme našli u prvního isomeru. Provedeme to tak, že tyto strukturní motivy lokálního uspořádání prvního kationtu převedeme nějakou bodovou operací symetrie spjatou s prvky symetrie jako je rovina zrcadlení, střed symetrie či nevlastní osa na zcela analogické uspořádání obsahující druhý isomer, který těmito operacemi symetrie vlastně

vygenerujeme. Ale již není možné tyto útvary zapojit do periodické struktury pomocí translačních operací symetrie tak, abychom u racemického systému dosáhli uspořádání základních bloků, které by bylo zcela analogické k uspořádání jednotlivých bloků v případě čistého isomeru. Tím je mimo jiné původní systém vodíkových vazeb vyloučen. Předpokládali-li bychom dále, že při výskytu obou optických isomerů není z těchto symetrických důvodů dané uspořádání možné, ale je nutné najít zcela jiné energeticky nejvýhodnější uspořádání, je možné, že v rámci této jiné struktury se třeba objeví i jiná stechiometrie. Diskusi lze doplnit o komplementární aspekt, že výskyt obou kationtů umožní třeba právě takové geometrické řešení (spjaté s daným systémem vodíkových vazeb a danou energií), které není možné ze symetrických důvodů v případě jediného isomeru. Současně s tím lze předpokládat, že toto favorizované energeticky výhodné uspořádání vykazuje jinou stechiometrii základních specií než uspořádání samotného isomeru.

Lze však dále položit otázku, proč nedochází ke spontánní resoluci racemátu na oba isomery s tím, že by bylo v obou případech dodrženo uspořádání nalézající se u samotného isomeru. Obecné vysvětlení je banální, ale dvojznačné. Nová kombinace společného uspořádání obou kationtů a protiiontů do jiného uspořádání je energeticky výhodnější než samotná krystalizace obou isomerů v původním uspořádání, anebo se uplatňují podstatně rozdílné rozpustnosti alternativních pevných fází.

Vraťme se však nyní ke konkrétnímu případu kyselých fosforečnanů 1-(1-naftyl)ethylamonia. Další pozoruhodný aspekt jejich heterogenních rovnováh se objevil při krystalizaci kyselého fosforečnanu z roztoku o molárním poměru base a kyseliny 1 : 2. Při tomto poměru rovněž krystaloval dihydrogenfosforečnan 1-(1-naftyl)ethylamonia, avšak krystaloval v jiné krystalové soustavě. Látka poskytla trojklonnou modifikaci (NEAP- $\alpha$ ). Změnou složení matečného roztoku jsme docílili zcela jiné krystalové soustavy.

Každopádně bychom si měli vytknout, že tyto poznatky týkající se kyselých fosforečnanů jsou neúplné a útržkovité. Systém 1-(1-naftyl)ethylamonia by si zasloužil důsledné studium na basi výzkumu ternárního systému rozpouštědlo – kyselina trihydrogenfosforečná – amin. Nadto by bylo zajímavé provádět paralelně vybrané krystalizace za zcela stejných podmínek s racemátem a opticky čistým isomerem zvlášť. Nicméně takové studium časově i finančně náročné (čistý isomer) nebylo v souladu se zájmy této práce.

#### 7.4.2. Trojklonná modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEAP- $\alpha$ )

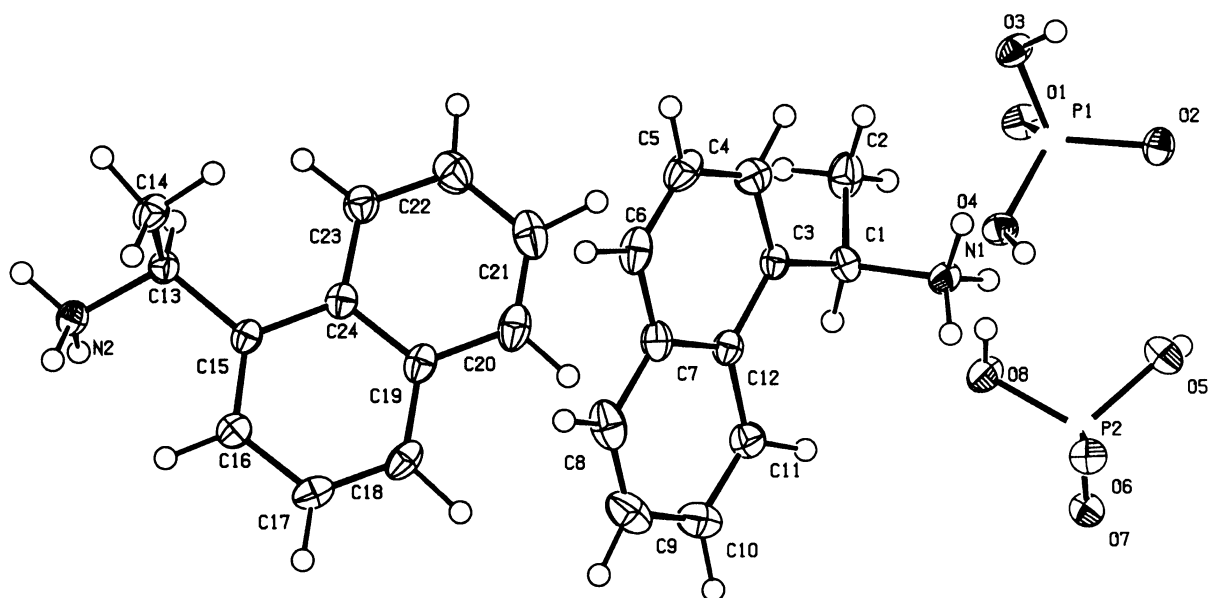
Trojklonná modifikace **NEAP- $\alpha$**  krystaluje z matečného louhu s molárním poměrem base a kyseliny 1 : 2. Poskytuje bezbarvé destičkovité krystalky, které mají tendenci postupně narůstat ve vrstevnaté srostlice. Méně často se objevují krystalky tvaru poněkud protažených hranolů. Látka je dobře rozpustná ve směsích alkoholu a vody. Za normálních podmínek je stálá a není hygroskopická.

**NEAP- $\alpha$**  krystaluje v trojklonné soustavě v prostorové grupě  $P\bar{1}$ . Základní buňka obsahuje čtyři vzorcové jednotky a na nezávislou část (obr. 28) připadají dvě. Nezávislou část tedy tvoří dva kationty 1-(1-naftyl)ethylamonia a dva anionty dihydrogenfosforečnanové.

Struktura se dá dobře srovnat s podobným uspořádáním u jednodušší látky **AnP**, kde jsou hydrofilní polární a nabitě části, tedy anionty a amonné skupiny, separovány do vrstev střídajících se s vrstvami tvořenými fenylovými zbytky. Zde je situace podobná, ale vrstvy se střídají podél krystalografické osy  $c$ , přičemž střední část buňky zaujímá mocná vrstva naftylových zbytků, zatímco okrajové části podél stěn základní buňky  $C$  obsazují vrstvy aniontů a amonných skupin.

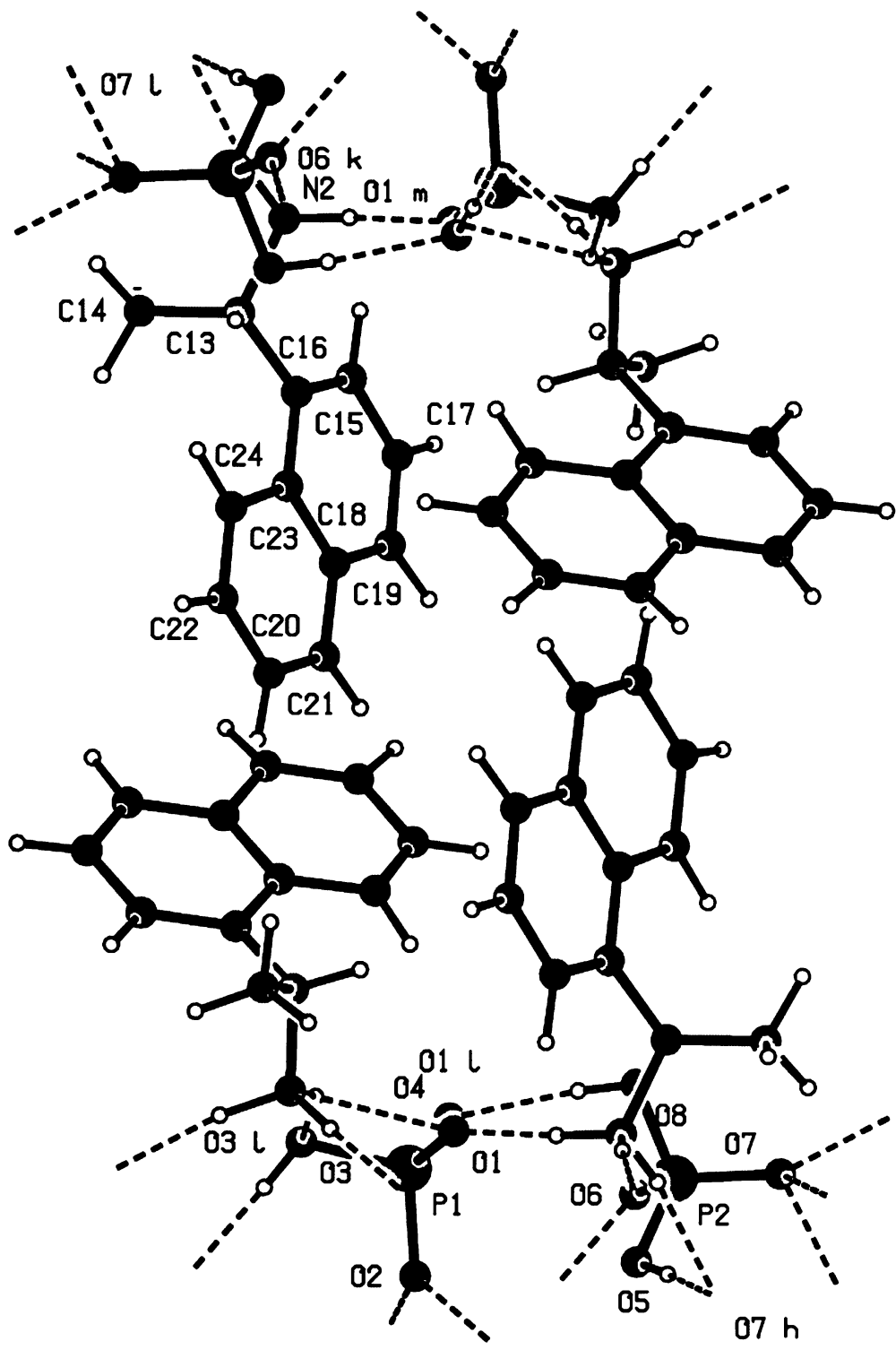
Mezi aromatickými systémy se neprojevuje žádná  $\pi$ -interakce. Ve vrstvě iontů se setkáme s bohatou sítí různých vodíkových vazeb (obr. 29). Opět zcela podobně struktura **AnP** jsou amonné skupiny vázány třemi vodíkovými vazbami na tři různé dihydrogenfosforečnanové anionty. Tyto vodíkové vazby typu N-H...O jsou dlouhé 2,709 (2) - 3,005 (2) Å. U jedné amonné skupiny z nezávislé části buňky se setkáme se zajímavým geometrickým uspořádáním dvou akceptorových atomů vodíkové vazby blízko jednoho atomu vodíku podobně jako. Tím bychom se mohli dostat ke konceptu větvených vodíkových vazeb („branched hydrogen bond“ či „bifurcated hydrogen bond“) založeném na modelu čtyřstředových vodíkových vazeb. Zde si totiž můžeme představit dvě vodíkové vazby související s N1-H1B a to N1-H1B...O1<sup>iv</sup> resp. N1-H1B...O3<sup>iv</sup> s délkami 2,978 (2) resp. 3,005 (2) Å. Je třeba ale zdůraznit, že se jedná o geometrické vodíkové vazby nalezené prostřednictvím běžně používaných algoritmů (Shelxl-97 G.M.) a že otázka určité interakce zahrnutých atomů je značně ilusorní a rozhodně přesahuje rámec této práce.

Dihydrogenfosforečnanové anionty jsou vodíkovými vazbami spojeny do párů dvojího typu. Jeden pár je založen na dvou vodíkových vazbách o délce 2,573 (2) Å, druhý pár pak spojují také dvě vodíkové vazby o téměř stejné délce 2,5768 (19) Å, ale oba typy párů se podstatně liší svojí orientací ve struktuře. Tyto dihydrogenfosforečnanové páry jsou dále ještě propojeny do nekonečných řetězců podél monoklinické osy *b* a to tím způsobem, že jeden z dihydrogenfosforečnanových aniontů tvořící pár uskutečňuje dvě vodíkové vazby spojující jej s oběma anionty sousedního páru. Tyto vodíkové vazby mají délky 2,591 (2) a 2,709 (2) Å. Další stabilizaci diskutovaných řetězců pochopitelně zprostředkují již zmíněné vodíkové vazby typu N-H...O.



Obr. 28. Nezávislá část základní buňky NEAP-a.





Obr. 29. Vodíkové vazby v NEAP-a – pohled ve směru osy a.

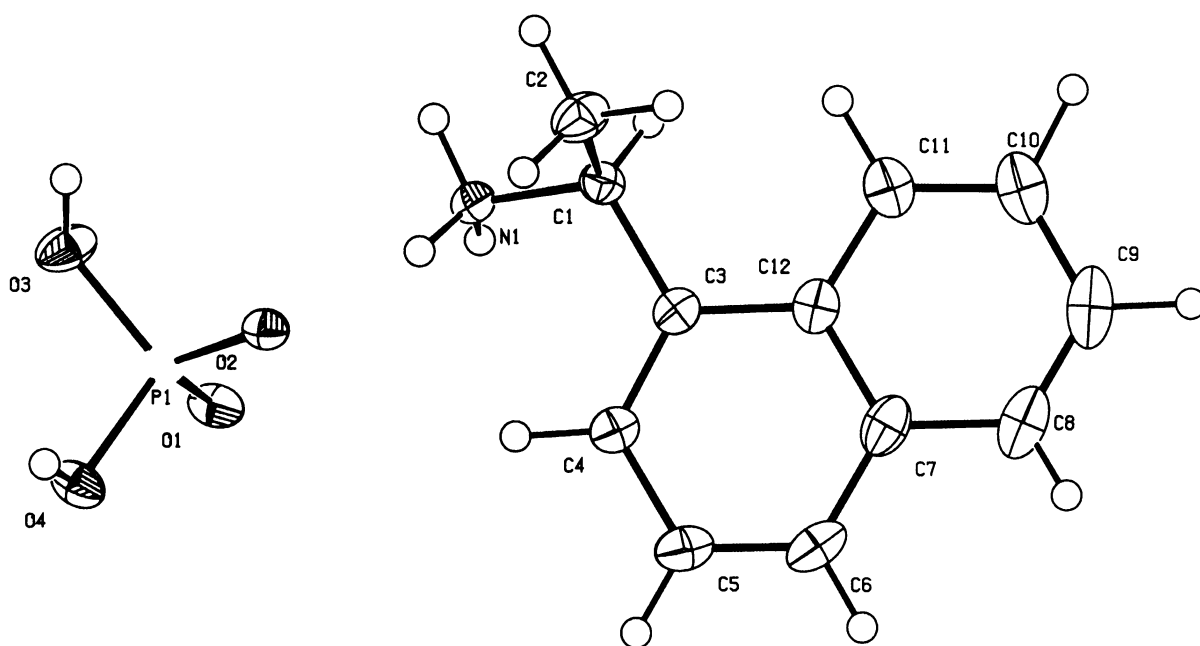
### 7.4.3. Jednoklonná modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEAP- $\beta$ )

**NEAP- $\beta$**  je jednoklonnou modifikací dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia, která krystaluje z matečného louhu s molárním poměrem base a kyseliny 3 : 2. Vytváří tyčinkovité krystaly, které se na první pohled liší od destičkovitých krystalů trojklonné krystalové modifikace.

**NEAP- $\beta$**  krystaluje v prostorové grupě  $P2_1/c$  se čtyřmi vzorcovými jednotkami v základní buňce, z nichž na nezávislou část (obr. 30) připadá jedna jednotka. Je pozoruhodné, že struktura se značně liší od trojklonné formy **NEAP- $\alpha$**  a to i uspořádáním vodíkových vazeb (obr. 31).

Opět se zde setkáme s rozvrstvením popisovaným u **NEAP- $\alpha$**  na vrstvy tvořené nepolárními naftylóvými zbytky a vrstvy dihydrogenfosforečnanových aniontů a amoniových skupin, které se střídají podél krystalografické osy  $a$ . Ve střední části buňky se ale nalézá vrstva iontů. Naftylóvé skupiny zaujímají prostor po jejích stranách. Právě v této vrstvě však najdeme největší rozdíly obou modifikací. Ve struktuře **NEAP- $\beta$**  jsou totiž dihydrogenfosforečnanové anionty samy provázány vodíkovými vazbami do souvislé dvojdimensionální sítě a netvoří izolované řetězce tak jako u **NEAP- $\alpha$** . Dihydrogenfosforečnanové anionty se zde spojují v páry jednoho typu založené na dvou vodíkových vazbách o stejné délce 2,5933 (16) Å. Dále se tyto dvojice váží prostřednictvím čtyř zbylých atomů kyslíku na sousední dihydrogenfosforečnanové páry vodíkovými vazbami o délce 2,6029 (15) Å, a tak vzniká souvislá síť. Síť je geometricky založená na protažených šestiúhelnících propojených fosforečnanových jednotek, kde jeden šestiúhelník je složen ze dvou celých párů dihydrogenfosforečnanů a dvou dalších dihydrogenfosforečnanových aniontů jako polovin jiných párů.

Kationty 1-(1-naftyl)ethylamonia jsou také vodíkovými vazbami navázány na popsanou síť, přičemž se opět každá protonizovaná aminoskupina váže ke třem různým dihydrogenfosforečnanovým aniontům vodíkovými vazbami typu N-H...O s délkami v rozmezí 2,8689 (16) - 2,7448 (17) Å.



Obr. 30. Nezávislá část základní buňky **NEAP-β**.

#### 7.4.4. Vibrační projevy **NEAP-α** a **NEAP-β**

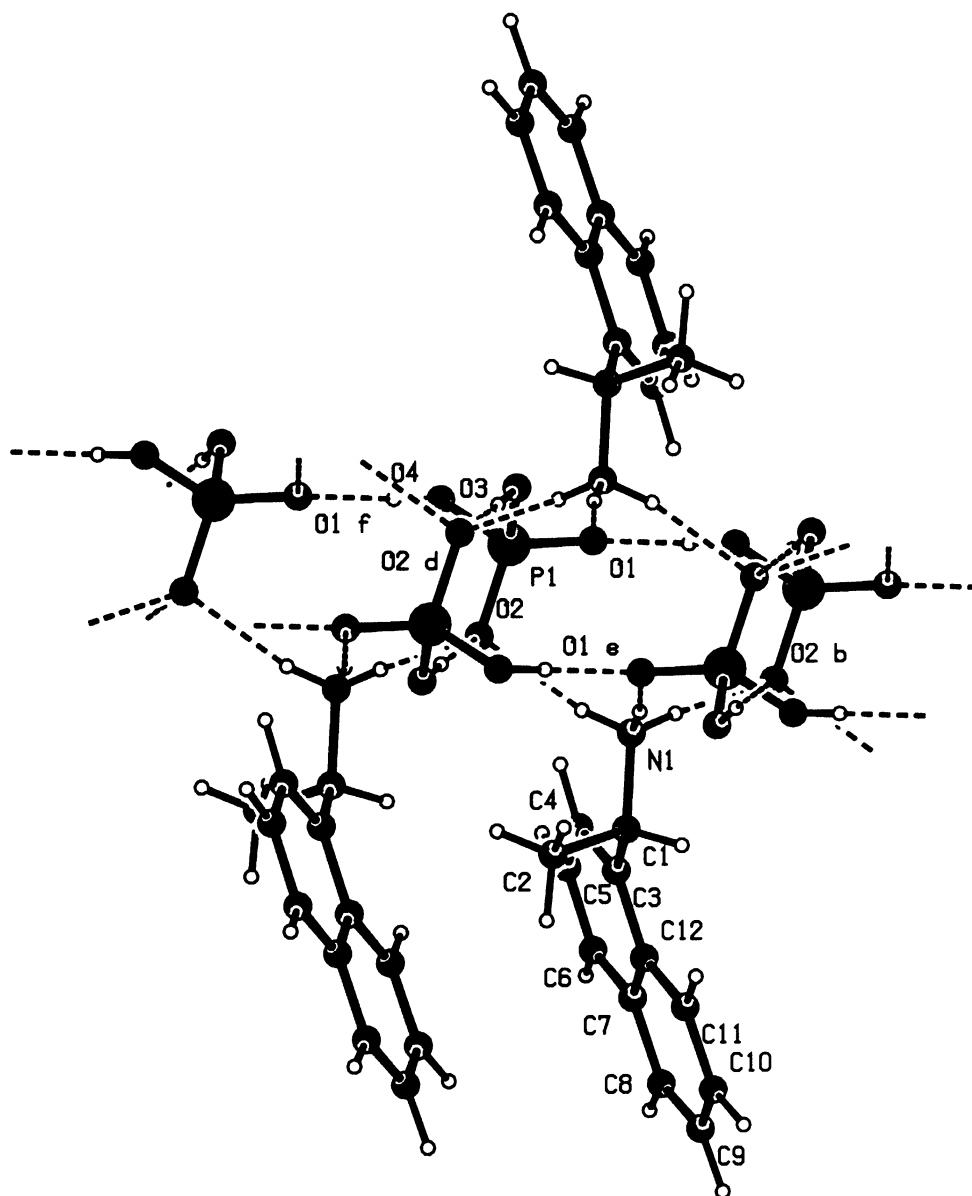
Ve spektrech obou forem se táhnou široké absorpční pásy v oblasti  $3200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , které představují valenční vibrace typu  $\nu(\text{OH})$  a  $\nu(\text{NH}^+)$  skupin zapojených do bohatých soustav vodíkových vazeb. Zejména při vyšších vlnočtech lze na těchto pásech rozlišit určitá, i když špatně definovaná maxima. Výskyt těchto maxim či ramínek by se dal však spojovat i s valenčními vibracemi  $\nu(\text{CH})$ .

Z hlediska vibračních projevů kationtu je jednoznačné a velmi názorné přiřazení dvou intenzivních vibračních projevů v IR spektru **NEAP-α** (**NEAP-β**) při  $803$  ( $799$ )  $\text{cm}^{-1}$  mimorovinné vibraci  $\gamma(\text{CH})$  tří sousedních vodíkových atomů na substituovaném benzenovému kruhu naftalenu a při  $776$  ( $775$ )  $\text{cm}^{-1}$  mimorovinné vibraci  $\gamma(\text{CH})$  čtyř sousedních vodíkových atomů na nesubstituovaném benzenovému kruhu naftalenového zbytku. K typickému a interpretovatelnému projevu naftalenu patří také pás v IR spektru **NEAP-α** (**NEAP-β**) s vlnočtem  $1599$  ( $1603$ )  $\text{cm}^{-1}$  způsobený valenčními vibracemi  $\nu(\text{C}=\text{C})$ .

Obě formy mají velmi podobná spektra, která se liší zejména díky odlišnému zapojení dihydrogenfosforečnanových aniontů do jiných systémů vodíkových vazeb. Dalším rozrůzňujícím faktorem je vliv krystalograficky odlišných poměrů, který se promítá

především prostřednictvím odlišné lokální symetrie. Nicméně vibrační projevy organického kationtu jsou prakticky identické ve spektrech obou forem.

Dihydrogenfosforečnanové anionty se manifestují řadou pásů, které vycházejí z vibračních projevů tetraedrického fosforečnanu, jehož symetrie je snížena vodíkovými atomy. V IR spektru **NEAP- $\alpha$**  lze nalézt dvě maxima rozštěpeného pásu vibrace  $\nu_4(\text{PO}_4)$  při 535 a 510  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco u **NEAP- $\beta$**  je rozlišitelných maxim v IR spektru možno nalézt více: 549, 540, 513 a 496  $\text{cm}^{-1}$ . Z dalších projevů aniontu v IR spektru lze u **NEAP- $\alpha$**  (**NEAP- $\beta$** ) spolehlivě přiřadit snad jenom intenzivní projev při 960 (970)  $\text{cm}^{-1}$ , který náleží vibraci odvozené od  $\nu_1(\text{PO}_4)$ . Z maxim širokého a štěpeného pásu vibrace  $\nu_3(\text{PO}_4)$  spolehlivě přiřadíme u **NEAP- $\alpha$**  (**NEAP- $\beta$** ) peaky 1131 a 1078 (1102 a 1067)  $\text{cm}^{-1}$ .



Obr. 31. Vodíkové vazby v **NEAP- $\beta$**  – pohled ve směru osy *b*.

#### 7.4.5. Dihydrát hydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia (NEA2P)

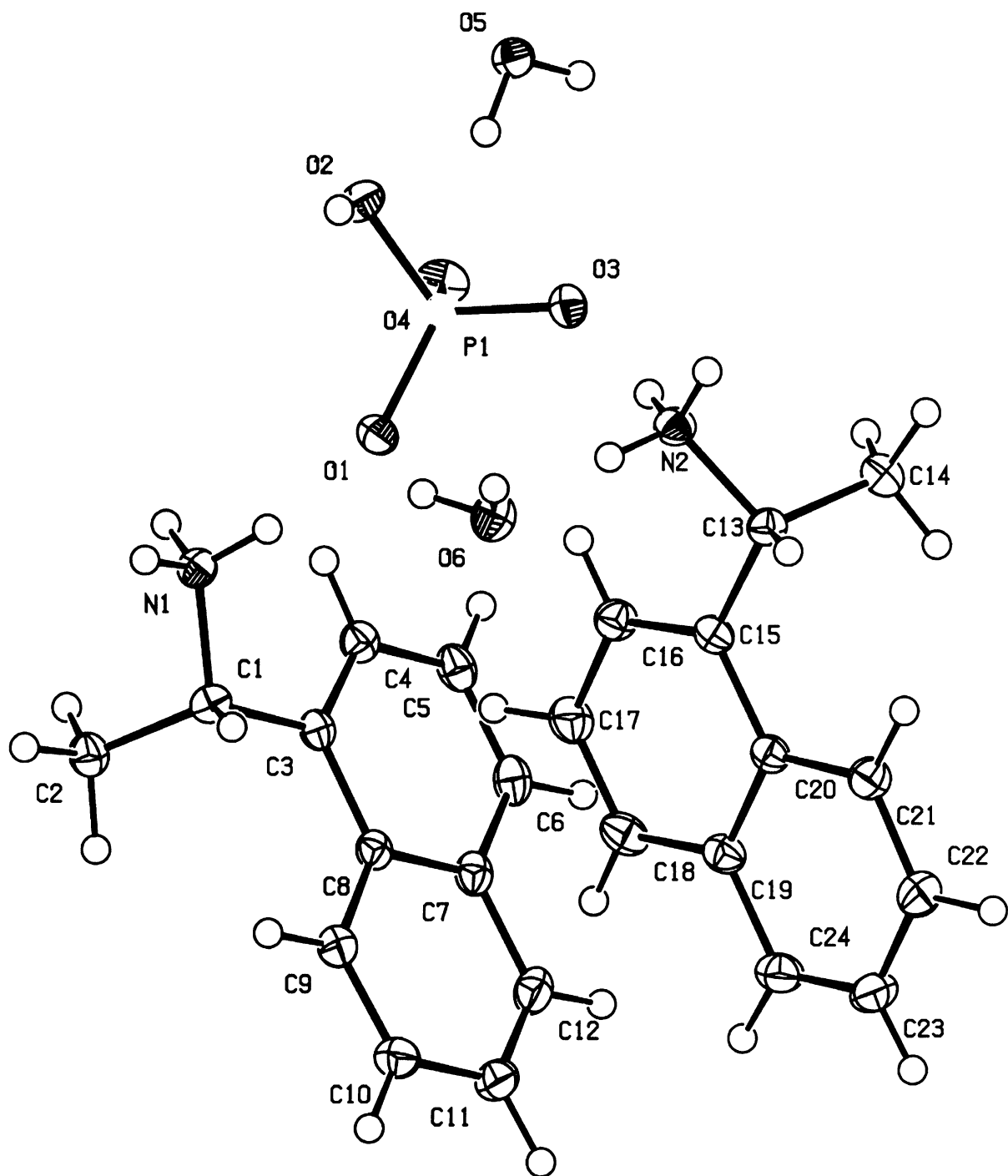
Dihydrát hydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia ochotně krystaluje ze směsných roztoků methanolu a vody v podobě bezbarvých destičkovitých krystalů. Látka je stálá za normálních podmínek a neztrácí krystalovou vodu ani v exsikátoru nad KOH.

**NEA2P** krystaluje v jednoklonné soustavě v prostorové grupě  $C2/c$ . Základní buňka obsahuje osm vzorcových jednotek, z nichž na nezávislou část (obr. 32) připadá jen jedna jednotka. Ta zahrnuje dva kationty 1-(1-naftyl)ethylamonné, jeden anion hydrogenfosforečnanový a dvě molekuly vody.

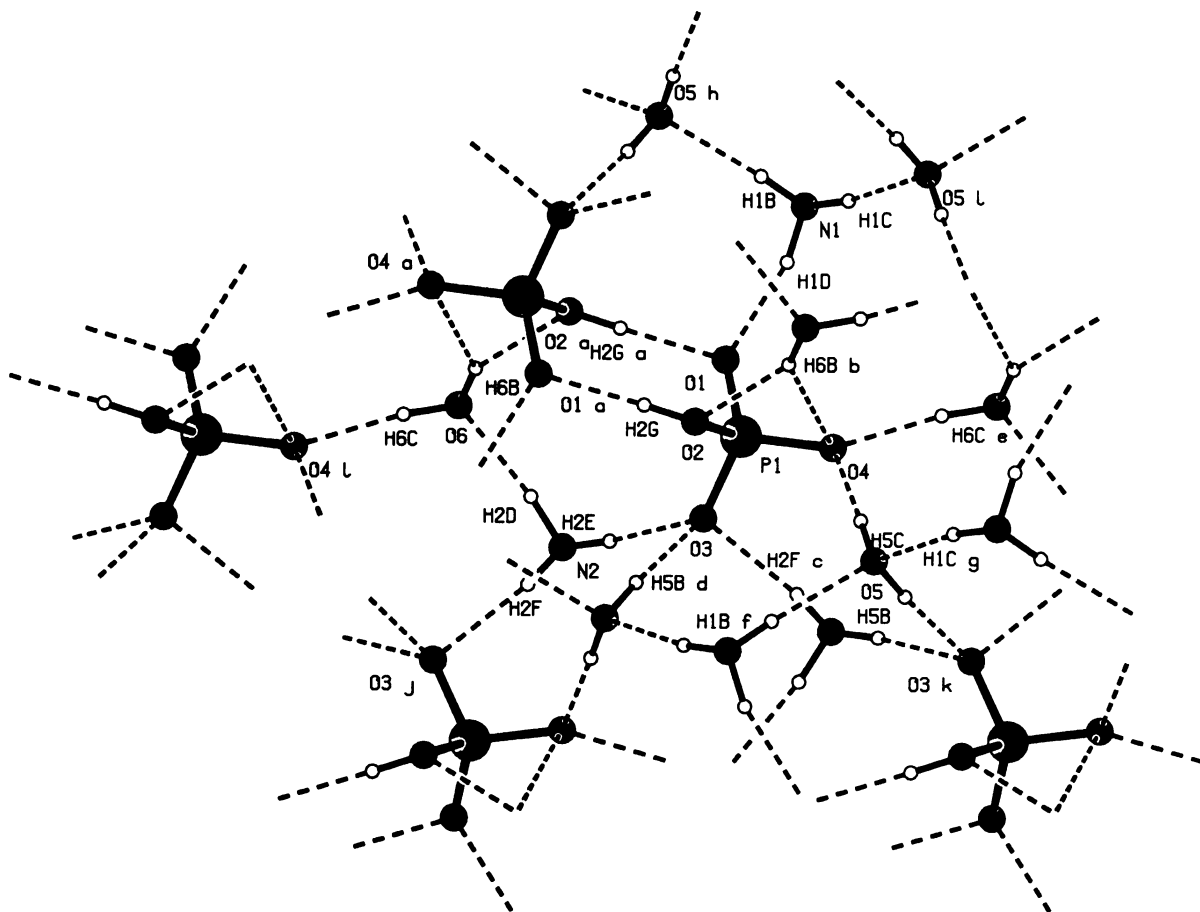
Celkové uspořádání je podobné dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia **NEAP-β**, respektive **NEAP-α**. Naftylové zbytky se stáčí k sobě a vytvářejí samostatné vrstvy, které sousedním vrstvám hydrogenfosforečnanových aniontů vystavují amoniové skupiny. Tak dochází podél krystalografické osy  $a$  ke střídání hydrofobních vrstev naftylových zbytků a polárních iontových vrstev, jež v tomto případě navíc obsahují molekuly vody. Mezi aromatickými systémy není pozorována žádná  $\pi$ -interakce. Naproti tomu strukturu stabilizuje rozsáhlý systém vodíkových vazeb (obr. 33).

Jedna protonizovaná aminoskupina z obou kationtů naftylethylaminu přítomných v nezávislé části buňky se váže vodíkovými vazbami ke dvěma molekulám vody, zatímco druhá amoniová skupina pouze k jedné molekule vody. Tyto vodíkové vazby typu N-H...O mají délky v rozmezí 2,7612 (17) - 2,8427 (16) Å. Zbylé vodíky amoniových skupin vytvářejí vodíkové vazby s hydrogenfosforečnanovými anionty a jejich délky leží v intervalu 2,7223 (16) - 2,9331 (17) Å.

Hydrogenfosforečnanové anionty se spojují do párů prostřednictvím dvou vodíkových vazeb o délce 2,5818 (15) Å. Tyto páry se samy dále nemohou propojovat, protože již nemají žádné volné vodíkové atomy, ale kontinuum vodíkových vazeb zajišťují molekuly vody a i amonné skupiny. Obě molekuly vody spojují hydrogenfosforečnanové anionty pocházející z různých párů, přičemž délka těchto vodíkových vazeb typu O-H..O se nalézá v rozmezí 2,6428 (15) - 2,8411 (16) Å. Podobnou úlohu spojování hydrogenfosforečnanových aniontů má jedna z amoniových skupin, vytváří přitom vodíkové vazby typu H-H...O délce 2,9331 (17) a 2,7550 (16) Å.



Obr. 32. Nezávislá část základní buňky NEA2P.



Obr. 33. Vodíkové vazby v *NEA2P* – uhlíkové atomy spolu s navázanými vodíky pro názornost vynechány.

#### 7.4.5.1. Vibrační projevy *NEA2P*

Na rozdíl od *NEAP- $\alpha$*  a *NEAP- $\beta$* , jejichž spektrům se vibrační spektra *NEA2P* dost podobají, lze u *NEA2P* v IR spektru poměrně dobře rozlišit ostrá maxima pásů valenčních vibrací  $\nu(\text{CH})$  patřící naftylovým zbytkům a substituované methylové skupině od nevýrazných širokých maxim difusních pásů v oblasti  $3400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  souvisejících s valenčními vibracemi vazeb N-H O-H, jejichž složité vibrační projevy jsou podmíněny tvorbou vodíkových vazeb. Zmíněné valenční vibrace  $\nu(\text{CH})$  se v IR (Ramanově) spektru nalézají při  $3059 (3061)$  a  $2993 (3002) \text{ cm}^{-1}$ .

Zcela samozřejmé je přiřazení intenzivního pásu v IR spektru při  $804 \text{ cm}^{-1}$  mimorovinným vibracím  $\gamma(\text{CH})$  tří sousedních vodíkových atomů na substituovaném benzenovém kruhu naftalenu a ještě silnějšího pásu při  $778 \text{ cm}^{-1}$   $\gamma(\text{CH})$  čtyř sousedních vodíkových atomů na nesubstituovaném benzenovém kruhu. Rovněž dokážeme jednoznačně

interpretovat pás při  $1599\text{ cm}^{-1}$  jako valenční vibrace  $\nu(\text{C}=\text{C})$  v naftalenovém skeletu. Jiným charakteristickým projevem aromatického skeletu kationtu, který byl nevýrazný a vlastně nepozorovatelný ve spektrech **NEAP- $\alpha$**  a **NEAP- $\beta$** , je soubor velmi slabých pásů vyšších harmonických vibrací a kombinačních vibrací s maximy při 1966, 1957, 1931, 1900, 1839, 1815, 1785 a  $1726\text{ cm}^{-1}$  odvozených od fundamentálních mimorovinných  $\gamma(\text{CH})$  vibrací.

Porovnání IR spekter **NEAP- $\alpha$**  a **NEA2P** poněkud pomůže identifikovat některé vibrační projevy aniontu hydrogenfosforečnanového jako například rozštěpený pás vibrace  $\nu_4(\text{PO}_4)$  s ramínkem při  $566\text{ cm}^{-1}$  a maximy při  $555$  a  $530\text{ cm}^{-1}$ . Vibrace odvozená od  $\nu_1(\text{PO}_4)$  se objevuje jako intenzivní pás v IR při  $974\text{ cm}^{-1}$  a vibrace  $\nu_3(\text{PO}_4)$  se manifestuje jako štěpený široký pás s hlavním maximem při  $1045\text{ cm}^{-1}$  a postranními složkami při  $1030$  a  $1016\text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.4.6. Rezoluce racemátu 1-(1-naftyl)ethylaminu

Krystalizací z vodného roztoku směsi racemického 1-(1-naftyl)ethylaminu a kyseliny L-vinné byl získán hydrogen-L-vínan (*R*)-1-(1-naftyl)ethylamonia. Tato sůl krystalovala jako první v podobě velkých kosočtverečných krystalů, tvarově velmi dobře definovaných. Tato bezbarvá látka je stálá za normálních podmínek a neztrácí krystalovou vodu ani v exsikátoru nad KOH.

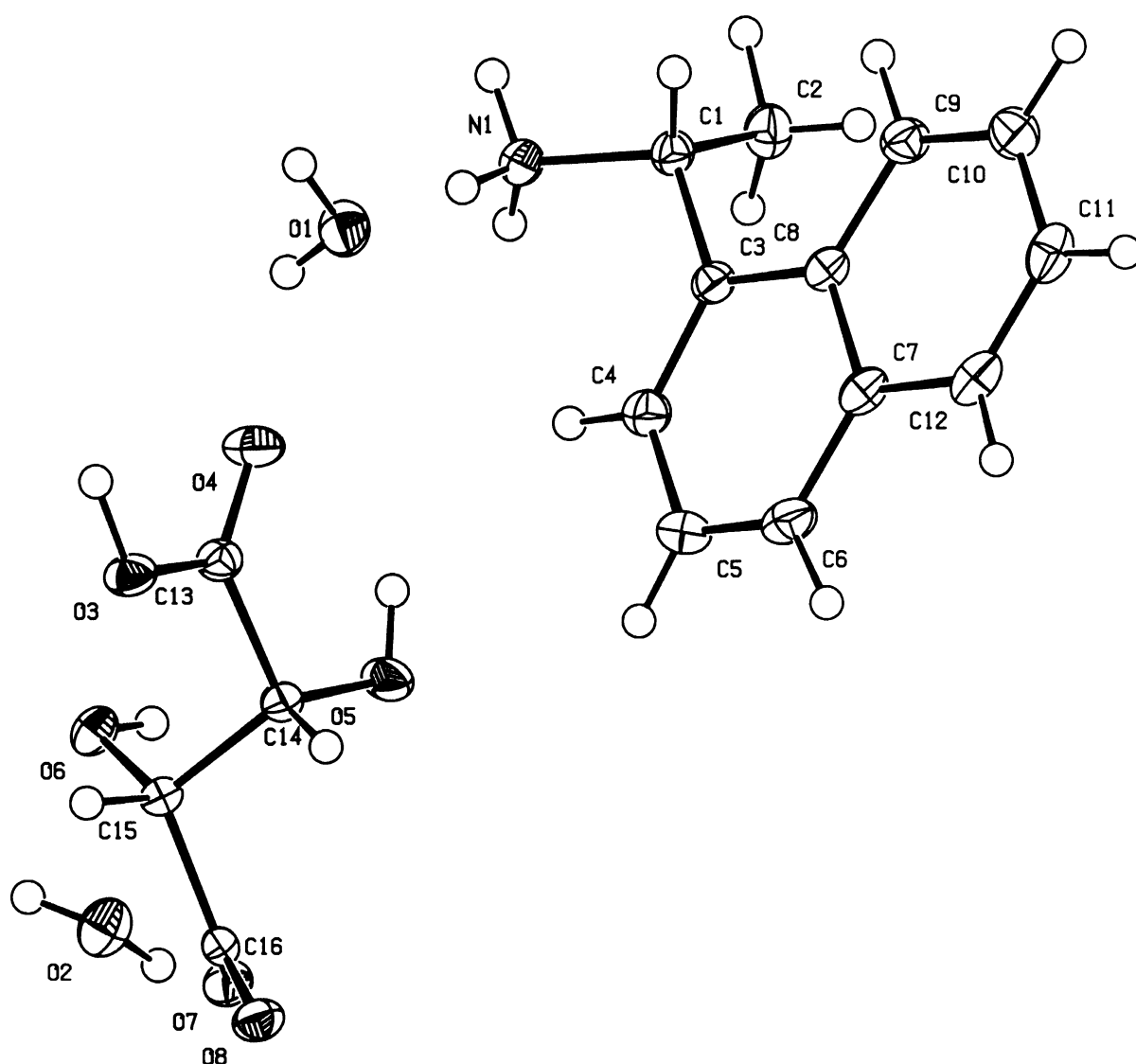
Sloučenina krystaluje v kosočtverečné soustavě v prostorové grupě  $P2_12_12_1$ , přičemž základní buňka obsahuje čtyři vzorcové jednotky. Na nezávislou část (obr. 34) poté připadá jedna vzorcová jednotka, kterou tvoří protonizovaná molekula (*R*)-1-(1-naftyl)ethylaminu, hydrogenvínanový anion a dvě molekuly vody.

Naftylové zbytky kationtu se ve struktuře sdružují do společných poměrně kompaktních vrstev, které se střídají podél krystalografické osy *c* s polárními hydrofilními vrstvami obsahujícími hydrogenvínanové anionty, amoniové skupiny a molekuly vody.

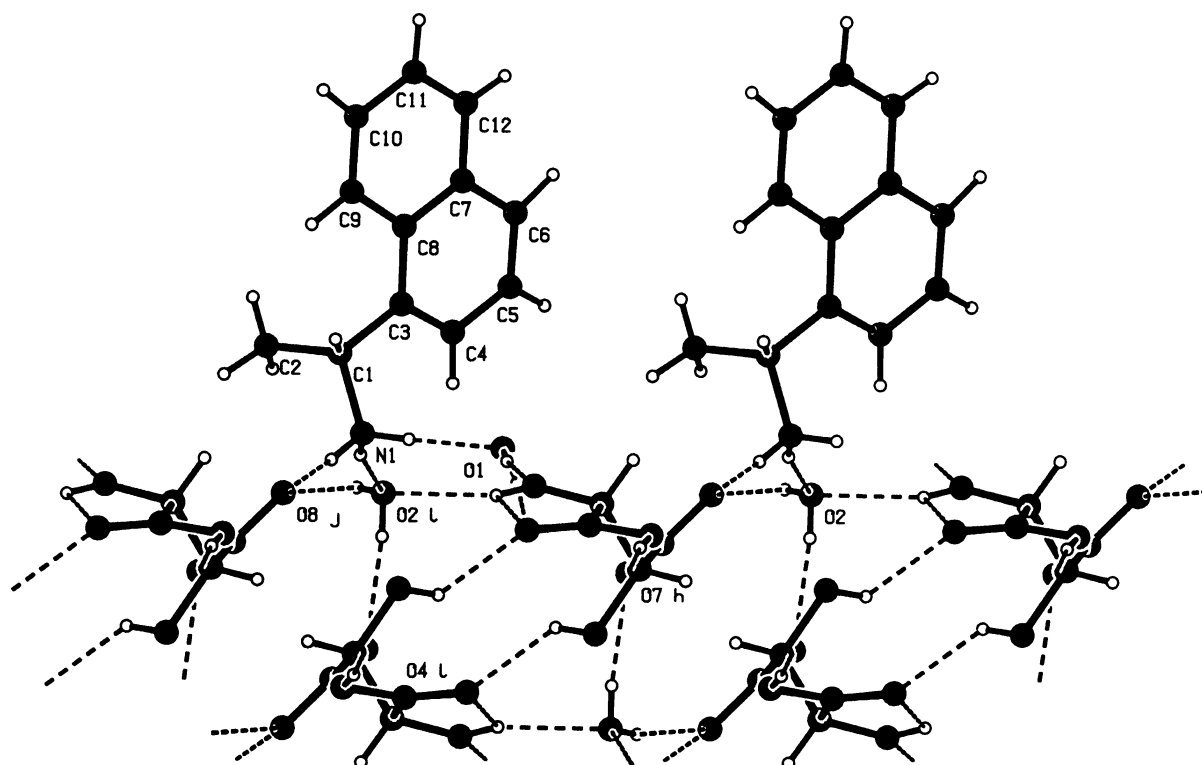
Amoniová skupina kationtu vytváří tři vodíkové vazby (obr. 35): dvě z nich směřují na dvě molekuly vody a třetí na kyslík karboxylátové skupiny hydrogenvínanového aniontu. Vodíkové vazby k molekulám vody vykazují délky  $2,7760(15)$  a  $3,1498(15)\text{ \AA}$  - druhá dlouhá vazba je tedy velmi slabá. Vazba na kyslík karboxylátu je dlouhá  $2,8252(14)\text{ \AA}$ .



Hydrogenvínanové anionty vytvářejí bohatý systém vodíkových vazeb typu O-H...O, který se sám o sobě, tedy i bez přispění amoniových skupin kationtů a molekul vody, zapojuje do souvislé dvojdimensionální sítě paralelní se stěnami základní buňky C. Vodíkové vazby typu O-H...O mezi anionty se pohybují v intervalu délek 2,5141 (11) - 2,8497 (14) Å. Nejkratší vodíková vazba je mezi hydroxylovou částí karboxylové skupiny jednoho hydrogenvínanového aniontu a kyslíkem karboxylátové skupiny sousedního aniontu.



Obr. 34. Nezávislá část základní buňky hydrogen-L-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia



Obr. 35. Vodíkové vazby hydrogen-*L*-vínanu (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamonia - pohled ve směru osy *a*.

#### 7.4.7. Dihydrogenfosforečnan fenylamonia (AnP)

Sloučenina **AnP** se dá poměrně snadno připravit z vodného roztoku, který pomalou volnou krystalizací za laboratorní teploty poskytuje kvalitní monokrystaly. Ty ochotně narůstají do bezbarvých tyčinek o velikosti až jednoho centimetru bez vzniku srostlic. Pro získání kvalitních velkých monokrystalů je však nezbytné kontrolovat čistotu matečného louhu (filtrace přes aktivní uhlí) a krystalizaci provádět za inertních podmínek. Suchá látka ovšem není stálá na vzduchu a již za laboratorní teploty podléhala degradaci. Původně bezbarvé krystaly velmi rychle bělají a posléze i žloutnou, v práškové formě byl proces ještě rychlejší. Z těchto důvodů látka nebyla ani charakterizována vibrační spektroskopií a ani nebyla prováděna elementární analýsa.

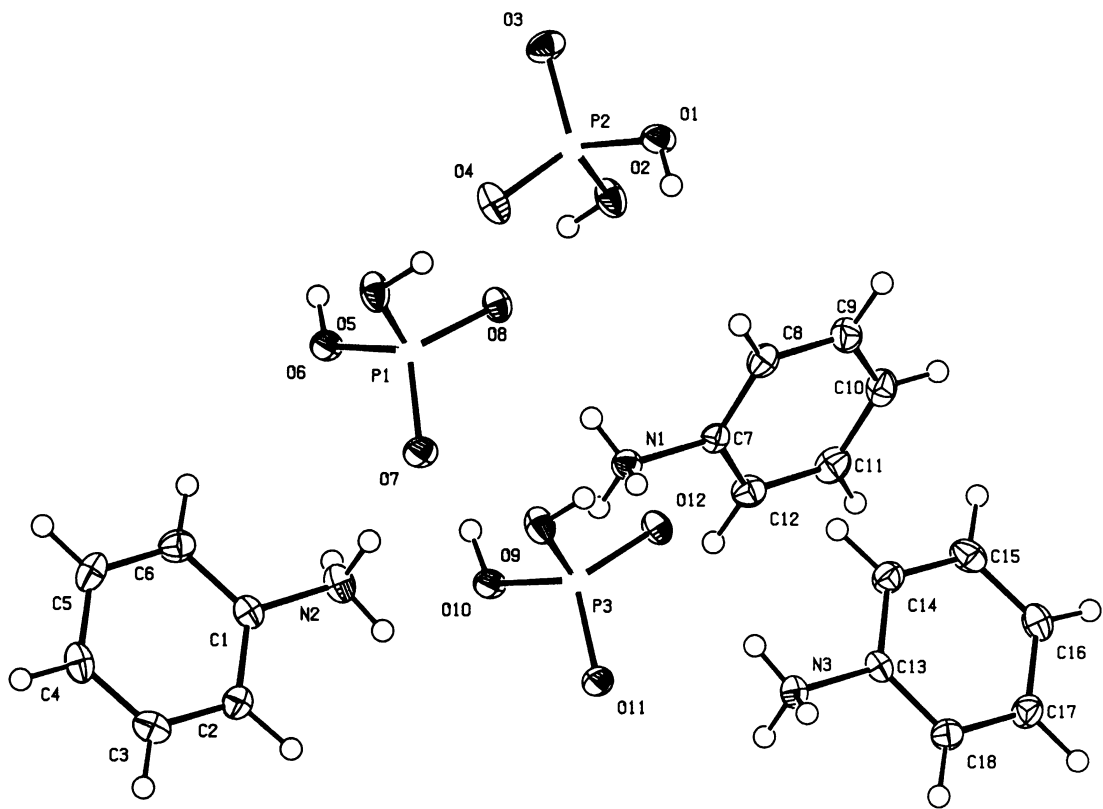
Pro úplnost ještě dodejme, že z koncentrovaných vodných roztoků **AnP** se po ochlazení na teplotu kolem 0 °C ve formě vloček rychle vylučovala bílá pevná fáze. Tento pevný produkt však svými vlastnostmi neodpovídal sloučenině **AnP**. Elementární analýsa po jeho rekrystalizaci z čisté vody a sušení v exsikátoru nad KOH poskytla hodnoty 50,79 % C, 6,03 % H a 9,74 % N, což dokonale odpovídá spočtenému složení u hydrogenfosforečnanu

fenylamonia: 50,71% C, 6,03 % H a 9,86 % N. Není tedy pochyb, že hydrogenfosforečnan fenylamonia vykazuje za nižší teploty malou rozpustnost ve vodě a že tato menší rozpustnost způsobuje jeho okamžitou krystalizaci z roztoků čistého dihydrogenfosforečnanu fenylamonia, který je i za nižších teplot daleko rozpustnější. Hydrogenfosforečnan fenylamonia se ovšem nepodařilo charakterizovat rtg difrakcí na monokrystalu, a proto není v této práci zahrnut.

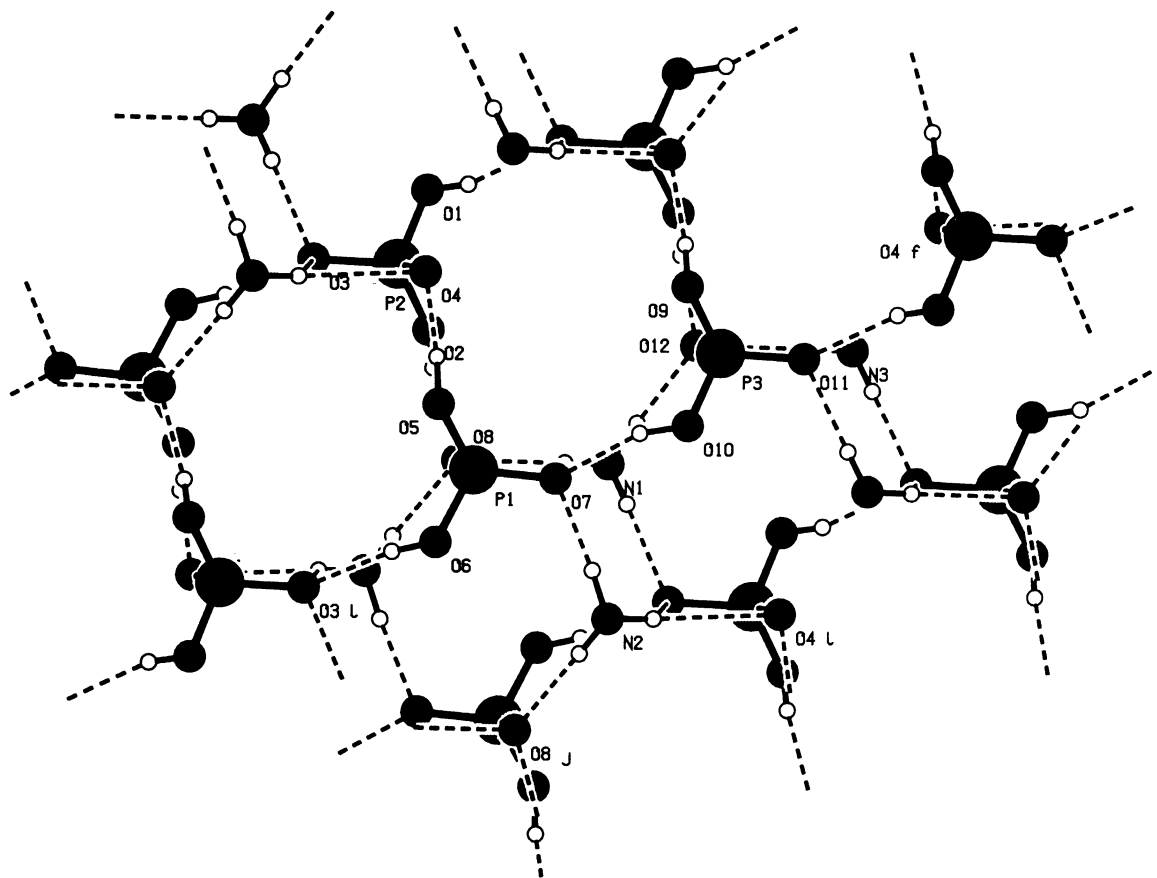
**AnP** krystalizuje v trojklonné soustavě v prostorové grupě  $P\bar{1}$ , přičemž elementární buňka obsahuje šest vzorcových jednotek. Její nezávislá část (obr. 36) obsahuje tři krystalograficky různé kationty fenylamonné a tři anionty dihydrogenfosforečnanové. Středem symetrie se generuje druhá polovina elementární buňky a to tak, že dihydrogenfosforečnanové anionty se rozprostírají ve střední rovině buňky, zatímco benzenová jádra míří téměř kolmo na periferii. Tím vzniká vrstevnatá struktura, ve které se podél krystalografické osy  $b$  střídají dvě výrazně odlišné vrstvy. Jednu tvoří anionty dihydrogenfosforečnanové a anionty amonné, zatímco fenylové zbytky druhých vytvářejí po obou stranách izolující čistě organickou vrstvu.

Mezi benzenovými jádry se neuplatňuje žádná  $\pi$ -interakce. Ale naopak zmíněná vrstva iontů je vedle zákonitého elektrostatického působení silně stabilizována bohatými vodíkovými vazbami (obr. 37). Tak každý ze tří vodíků protonizované aminoskupiny vytvářejí vodíkovou vazbu na kyslík dihydrogenfosforečnanového aniontu a celá aminoskupina se váže ke třem různým aniontům. Tyto vodíkové vazby typu N-H...O vykazují délky 2,743 (3) - 3,296 (3) Å. Dihydrogenfosforečnanové anionty realizují dalších šest vodíkových vazeb typu O-H...O. Každý anion se váže s jiným aniontem do páru prostřednictvím dvou vodíkových vazeb s délkami 2,626 (2) a 2,588 (2) Å, resp. 2,634 (2) a 2,634 (2) Å (v druhém případě je stejná délka vazeb vynucena středem symetrie). Tyto páry jsou dále ještě zapojeny prostřednictvím vodíkových vazeb do dvojdimensionální sítě v celé vrstvě, neboť každý anion je dále spojen třetí vodíkovou vazbou s jiným aniontem. Délky těchto vazeb jsou 2,540 (2), 2,547 (2) a 2,562 (2) Å.

V souvislosti s diskusí bohatého systému vodíkových vazeb si rovněž všimněme parametrů tetraedrického uspořádání fosforečnanových jednotek. Úhly typu O-P-O se pohybují v rozmezí 104,58 (10) - 113,06 (8)° a vazebné délky P-O v rozmezí 1,5226 (15) - 1,5586 (17) Å.



Obr. 36. Nezávislá část základní buňky *AnP*.



Obr. 37. Vodíkové vazby v *AnP* – uhlíkové atomy spolu s navázanými vodíky pro názornost vynechány.

## 7.5. Nová modifikace tribenzylaminu

Nová kosočtverečná modifikace tribenzylaminu byla získána při pokusech připravit kyselý fosforečnan tribenzylamonia. Krystalovala za chladu z methanolového roztoku obsahující stechiometrické množství tribenzylaminu a kyseliny trihydrogenfosforečné pro přípravu dihydrogenfosforečnanu u tribenzylamonia.

Krystalizující látka byla podrobena rtg difrakci na monokrystalu při teplotě 150 K a bylo zjištěno, že se jedná o tribenzylamin v kosočtverečné modifikaci - jeho strukturu popisuje prostorová grupa  $P2_12_12_1$ . Naskýtala se otázka, zda zmíněná modifikace není jen novou nízkoteplotní formou tribenzylaminu. Zatím byla totiž publikována krystalová struktura při teplotě 203 a 295 K. Při těchto teplotách byly popsány poněkud odlišné jednoklonné struktury [132], různící se však jen nevýznamně v malých změnách některých mřížkových parametrů. Proto byl studovaný monokrystal zahřán zpátky na laboratorní teplotu, aby mohl být proveden druhý difrakční experiment při normální teplotě, avšak během ohřívání došlo k poškození krystalu a další data nebylo možné získat. Dalo by se spekulovat, že toto zničení monokrystalu během zahřátí mohlo souviset s nějakým fázovým přechodem.

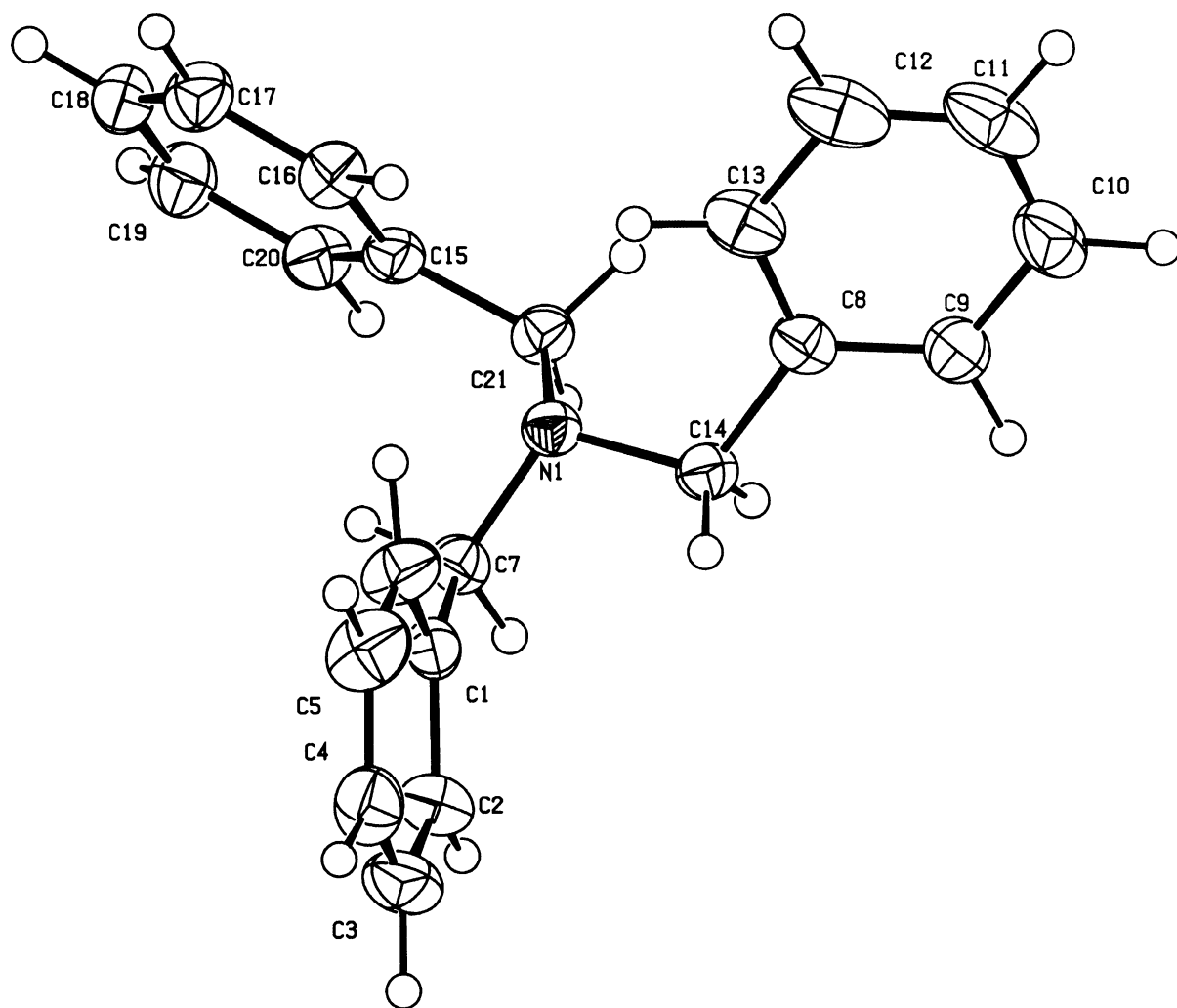
Tab. 78. Dvě popsané formy a nová kosočtverečná forma tribenzylaminu:

$T$ [K]	203	295	150
soustava	jednoklonná	jednoklonná	kosočtverečná
prostorová grupa	$P2_1/a$ (No. 14)	$P2_1/a$ (No. 14)	$P2_12_12_1$ (No. 19)
$a$ [Å]	21,076 (28)	21,860	8,7320 (2)
$b$ [Å]	9,015 (6)	8,920	9,0780 (1)
$c$ [Å]	8,917 (9)	9,020	21,0930 (4)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	93,90	95,00	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
Reference	[132]	[132]	nová forma

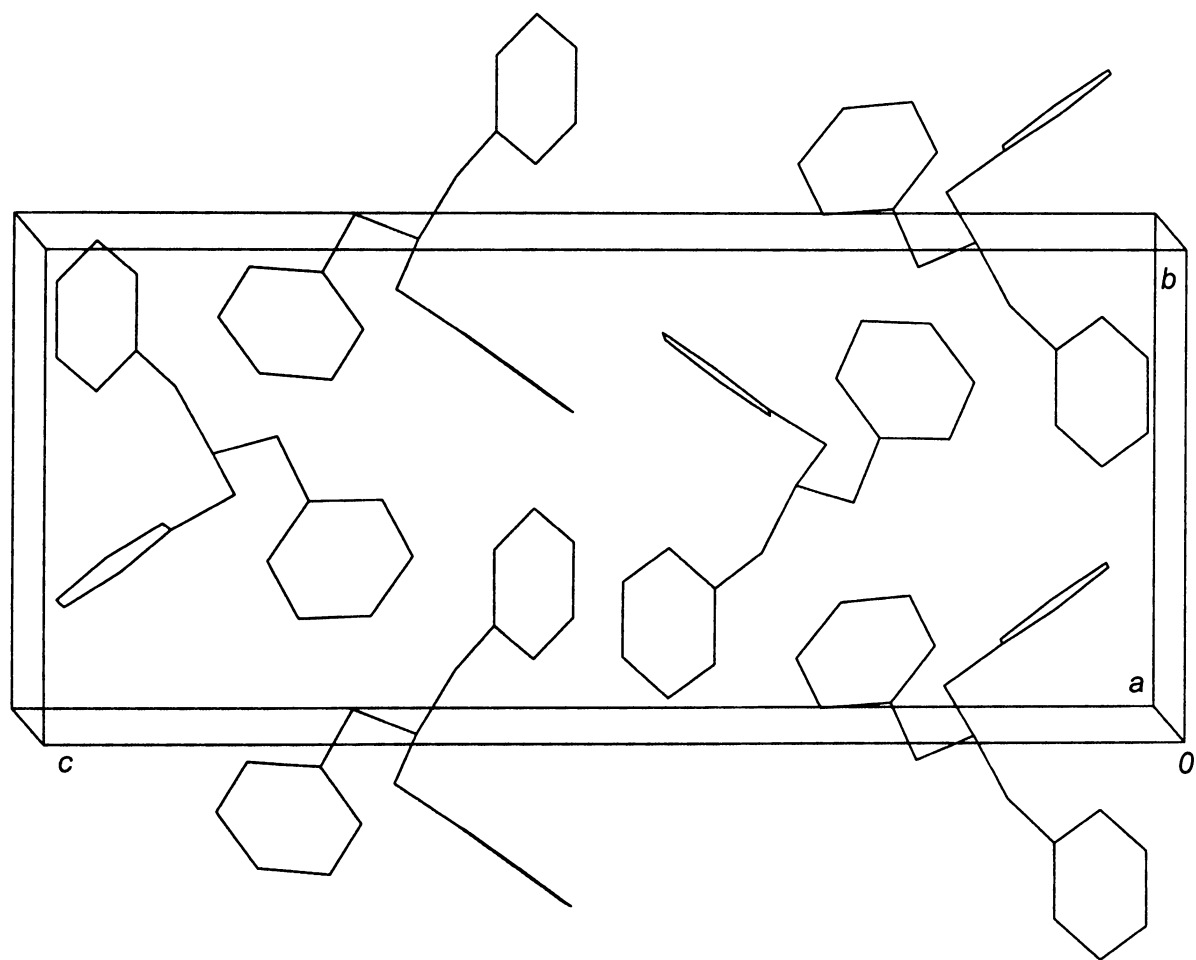
Nicméně dále byla totiž provedena ještě rtg difrakce na monokrystalu tribenzylaminu krystalovaného z methanolu bez kyseliny trihydrogenfosforečné a to opět při teplotě 150 K. Vyřešená struktura byla jednoklonná a náležela do prostorové grupy  $P2_1/c$ , což odpovídá již

publikované struktuře při 203 K. Tak bylo nepřímo dokázáno, že kosočtverečná forma tribenzylaminu není jen pouhou nízkoteplotní modifikací tribenzylaminu.

Základní buňka obsahuje čtyři vzorcové jednotky a na nezávislou část (obr. 38) potom připadá jen jedna molekula tribenzylaminu nalézající se v obecné poloze. Tribenzylamin je přítomen v běžné konformaci, přičemž valenční úhly typu C-N-C se dle rentgenové struktury nalézají v intervalu  $109,90(8) - 110,02(8)^\circ$ . Struktura neobsahuje žádná  $\pi$ -interagující benzenová jádra. Vzájemné uspořádání molekul tribenzylaminu v kosočtverečné struktuře naznačuje obr. 39.



Obr. 38. Nezávislá část základní buňky kosočtverečné modifikace tribenzylaminu a značení nevodíkových atomů.



Obr. 39. Kosočtverečná modifikace tribenzylaminu.

## 7.6. Vývoj práce – hledání zajímavých struktur

Předložená práce začala studiem dihydrogenfosforečnanu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-dia (DabP2), látky, která již byla popsána a jejíž protonová vodivost již byla předběžně měřena [125]. V pozoruhodné struktuře DabP2 se objevují velmi krátké vodíkové vazby, jejichž úloha představuje v protonové vodivosti solí oxokyselin zajímavou problematiku, které se chtěla předložená práce věnovat. Ovšem velmi nepříjemnou vlastností hydratované látky DabP2 je její nestálost, neboť látka už za normálních podmínek postupně ztrácí krystalovou vodu. Dehydratace se u kvalitního a velkého monokrystalu projevuje jen ve velmi tenké vrstvě na povrchu, pod níž nalézající se látka je svrchní vrstvičkou dehydratovaného materiálu chráněna. U práškového vzorku však dehydratace probíhá velmi snadno a velmi rychle, jak dokládá například měření polykrystalického difraktogramu, který se v krokovém režimu s běžným nastavením nepodařilo u hydrátu

naměřit. Nicméně i přesto alespoň monokrystalové vzorky sloučeniny skýtaly přitažlivý objekt ke studiu.

Nestálost hydratované sloučeniny nás motivovala připravit látku s podobnou strukturou, která by již neobsahovala molekuly vody - chtěli jsme získat bezvodou sůl s podobným uspořádáním kationtů a aniontů. Jak je vidět ve struktuře **DabP2**, molekula vody je sice připojena určitými vodíkovými vazbami k fosforečnanovým jednotkám, ale sama se nalézá zcela mimo vrstvu těchto aniontů. Je lokalizována ve vrstvách organických kationtů. Takové pozorování navozuje otázku, zda by nebylo možné organické kationty jemně modifikovat tak, aby se molekuly vody již v této vrstvě vyskytovat nemohly, aby se již do této vrstvy třeba nevešly ze sterických důvodů. Kation 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-dia obsahuje dva protonizované dusíky, které jej napojují na fosforečnanové jednotky. Tyto vodíkové vazby jsou poměrně slabé a zdá se, že z hlediska výstavby struktury této pevné látky nejsou důležité. Ony dva atomy dusíku však představují snadno a versatálně derivatizovatelná místa skeletu organického kationtu. Velmi jednoduchá cesta, jak se pokusit vyhovět položené otázce, předpokládá alkylation těchto dusíkových atomů krátkým hydrofobním zbytkem, který nebude schopen jiných interakcí než interakcí Van der Waalsových. Uvážíme-li, že chceme skutečně jen doplnit vrstvu kationtů nalezenou ve struktuře **DabP2** tak, aby se do ní již nevešly molekuly vody a současně aby se příliš nezměnil charakter kationtů, bude naší první volbou methyloce - alkyloce nejmenším možným uhlovodíkovým zbytkem. Výsledkem tohoto prvního pokusu byla látka **DMDabP2**, která vytčený záměr naplňovala dokonale. Molekuly vody z vrstvy organických kationtů zmizely. A nadto došlo k hlubší integraci dihydrogenfosforečnanových aniontů krátkými vodíkovými vazbami, jež sice porušila původní uspořádání charakteristických párů kyselých fosforečnanů, ale zachovala motiv krátkých vodíkových vazeb.

Dvěma methylovými skupinami kvarternizovaný 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan byl však vůbec zajímavý kation pro sloučeniny námi studované. Již delší dobu jsme se zabývali myšlenkou, že různé, geometricky často velmi specifické organické kationty, které nemají možnost podílet se na vodíkových vazbách, jsou spolu s anionty kyselých solí schopny vytvářet poměrně unikátní struktury. Anionty se v nich musí pospojovat jen mezi sebou, síť vodíkových vazeb se pak stává monopolní doménou aniontů a organické kationty jsou v prvním přiblížení jen geometrickou překážkou této sítě. Zapojení aniontů v takovém systému vodíkových vazeb je i silnější, vodíkové vazby totiž vykazují vlastnost určitého



nasyčení, a tedy krátké vodíkové vazby bychom dle našich výchozích předpokladů mohli čekat u těch struktur, v nichž se kationty právě tvorby vodíkových vazeb vůbec neúčastní. Proto byl připraven i hydrogensíran uvedeného kationtu. Bezvodá sůl **DMDabS2** obsahuje nekonečné řetězce hydrogensíranových aniontů souvisle zapojených krátkými vodíkovými vazbami. Takové jednoduché jednodimensionální řetězce představují téměř ideální systém pro studium základních aspektů protonové vodivosti těchto sloučenin. Bohužel jakákoli měření **DMDabS2** jsme vzdali pro jeho mimořádnou hygroskopičnost, která by vážně mohla zkreslit získané výsledky.

Vypěstovat monokrystal hydrogensíranu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-dia se nepodařilo, ačkoli by byla taková struktura velmi užitečná pro srovnání s hydrogensíranem **DMDabS2**. Podařilo se však získat strukturu hydrogensíranu příbuzného dikationtu 1,4-dimethylpiperazinia (2+) – **DMPiprS2**. Právě kation dimethylpiperazinia (2+) je strukturně odvozen o kationtu 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-dia odnětím jednoho ethylenového můstku spojujícího heteroatomy. Zmíněnou změnou se samozřejmě opět uvolní dusíkové atomy, které v případě protonizovaného kationtu zastávají úlohu donorových atomů vodíkové vazby. Nicméně odstranění ethylenového alkandiylu umožní také proměnu konformace cyklohexanového kruhu z vaničkové u diazabicyklo[2.2.2]oktanu na stabilnější židličkovou u piperazinu, neboť atomy v polohách 1 a 4 již nejsou kovalentně spojeny krátkým můstkem. I přes tuto odlišnost je struktura **DMPiprS2** významná pro srovnání s **DMDabS2**. Opět obsahuje nekonečné řetězce zapojených hydrogensíranových aniontů podobně jako srovnávaná struktura, ale vodíkové vazby jsou zde daleko delší. Hydrogensíranové řetězce jsou totiž současně spojeny s kationty 1,4-dimethylpiperazinia (2+) vodíkovými vazbami typu N-H...O.

Sloučenina **DMDabP2** s její zajímavou strukturou pro nás představuje přitažlivý materiál pro studium protonové vodivosti a jejího vztahu ke struktuře, ale samozřejmě jsme chtěli dále získat i jiné krystalické sloučeniny, které by mohly přispět k řešeným otázkám. V intencích získat takové látky a v souladu s výše uvedenými aspekty struktur obsahujících toliko kationty neschopné tvořit vodíkové vazby jsme připravovali kyselé fosforečnany a hydrogensírany tetrafenylarsonia. Tento velký kation se symetrií  $T_d$ , neschopný tvořit vodíkové vazby, by mohl vytvářet pozoruhodné strukturní motivy. Bohužel monokrystal se povedlo získat jen v případě hydrogensíranu, zatímco dihydrogenfosforečnan sice krystaloval, ale jen v podobě nepoužitelných srostlic a nadto byl na vzduchu nestálý. V předložené práci je

tedy jen pojednán hydrogensíran s jeho strukturou, která byla do jisté míry zklamáním z hlediska očekávání, s nimiž jsme látku připravili. Struktura obsahuje izolované páry hydrogensíranových aniontů vzájemně vázajících se dvěma poměrně dlouhými vodíkovými vazbami, přičemž prosté párování a absence jedno- a výše dimensionálních soustav vodíkových vazeb sice není překvapivá, uvážíme-li velikost tetrafenylarsoniového kationtu (viz str. 126), avšak poměrně dlouhé vodíkové vazby mezi anionty tvořícími dobře izolované páry (prosté dalších významných interakcí) dokládají, že výše zmíněné předpoklady o kationtech neschopných zapojení do sítě vodíkových vazeb nejsou vůbec universální a skutečné uspořádání vodíkových vazeb je determinováno i dalšími významnými faktory.

Další dva kationty, jejichž dihydrogenfosforečnany a hydrogensírany jsme chtěli připravit a studovat, provázely obecné potíže s krystalizací a nepříjemnými disordery, komplikujícími řešení struktur. Tyto kationty měly navazovat na poměrně neúspěšný kation tetrafenylarsoniový. První z nich tribenzylamonium měl představovat stéricky velmi náročný kation, jehož uplatnění ve více zapojené síti vodíkových vazeb není možné, ale na druhou stranu tento kation měl mít na rozdíl od tetrafenylarsonia alespoň teoretickou možnost vytvářet vodíkové vazby. Tribenzylamin je však poměrně slabá base kvůli tendenci benzylových zbytků odčerpávat elektronovou hustotu z atomu dusíku. Přesto protonizace tohoto aminu není nemožná. Doložila nám to i příprava dihydrátu hydrogensíranu síranu tribenzylamonia, který velmi pomalu krystaloval z koncentrovaných matečných louhů. Ovšem získané monokrystaly byly velmi nekvalitní a obsahovaly četné poruchy. Rtg difrakce na těchto monokrystalech ukázala, že hydrogensíranové anionty jsou složitě disorderované a rovněž nalezené mřížkové parametry byly velmi velké. Navíc elementární analýsa potvrdila, že získaný materiál není čistý, že dochází ke společné krystalizaci alespoň dvou fází odlišného složení. Z tohoto důvodu není dihydrát hydrogensíranu síranu tribenzylamonia v této práci diskutován; ostatně strukturu se nepodařilo vyřešit s uspokojivým faktorem spolehlivosti. Konec konců pro nás zvláště důležité informace o aniontovém uspořádání byly zastřeny jejich disordery. Protonizace tribenzylaminu kyselinou trihydrogenfosforečnou v prostředí voda – methanol nebyla zřejmě dostatečná. Tato kyselina je relativně slabá a pokud vytváří vůbec nějakou sůl s tribenzylaminem, bylo by zapotřebí jejího daleko většího přebytku. Takové roztoky však při odpařování poskytovaly kapaliny olejovité konsistence a nekrystalovaly. Nicméně při pokusu získat dihydrogenfosforečnan tribenzylamonia jsme objevili novou kosočtverečnou modifikaci tribenzylaminu.

Druhý kation, odlišující se od tetrafenylarsonia ještě více, měl vykazovat ještě větší schopnost vytvářet vodíkové vazby. Bylo za něj zvoleno dicyklohexylamonium, které nese pouze dva stéricky náročné zbytky na dusíkovém atomu. Přistoupili jsme také k využití cyklohexylu raději než fenylu či benzylu, protože jeho pozitivní induktivní efekt měl zaručit vyšší basicitu, a tím i snazší vznik solí se slabými kyselinami. U druhých dvou zmíněných zbytků by opět mohla menší basicita komplikovat situaci, jak ostatně dobře dokumentuje případ tribenzylamonia. Dicyklohexylamin byl kombinován jak s kyselinou sírovou tak s kyselinou fosforečnou ve snaze připravit hydrogensíran a dihydrogenfosforečnan. Krystalizace hydrogensíranu **DCHS** je velmi jednoduchá a dihydrogenfosforečnan dicyklohexylamonia vytvářel rovněž poměrně dobře vypadající krystaly. Ale ty se při rtg difrakční analýze dle difrakčního obrazu ukázaly být dvojčaty. Provedla se však separace difrakcí a pokus o řešení struktury – získané výsledky byly opět velkým zklamáním. Struktura vykazovala mohutné disordery, přičemž zásadní neuspořádání se týkalo i cyklohexylových zbytků. Publikování této struktury by opět bylo velmi problematické, neboť vzájemné uspořádání základních specií zastírají disordery. Tuto látku, jejíž struktura navíc dle DSC podléhá při asi 17 °C reversibilnímu fázovému přechodu, nezahrnujeme do předloženého pojednání. Zmiňme jen ještě, že **DCHS** neobsahuje nekonečné řetězce hydrogensíranových aniontů, ale že tomuto motivu brání přerušování řetězců hydrogensíranových aniontů protonizovanými aminoskupinami, které se vmezeřují mezi páry hydrogensíranových aniontů a tyto zapojují do jednodimensionální struktury.

V naší práci jsme se však měli orientovat zejména na studium protonové vodivosti solí s krátkými vodíkovými vazbami, a proto jsme se také zabývali využitím jiného kationtu - 1-(1-naftyl)ethylamonia. Před nedávnou dobou byl připraven a rtg strukturou charakterizován 4,5 hydrát dihydrogenfosforečnanu hydrogenfosforečnanu (*S*)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia (1+), připravený z opticky čistého isomeru [131]. Tento kyselý fosforečnan patří právě k látkám, kde se mezi anionty objevují krátké vodíkové vazby. Z pochopitelných důvodů jsme se rozhodli pracovat s daleko levnějším racemátem a domnívali jsme se, že se nám podaří připravit látku se strukturou do jisté míry podobnou či analogickou ke zmíněnému dihydrogenfosforečnanu hydrogenfosforečnanu. Naše snahy o přípravu takové látky skončily přípravou dvou poměrně dosti odlišných modifikací obyčejného dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia a dihydrátu hydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylamonia. Vznik těchto sloučenin a podmínky jejich krystalizace sice navozovaly zajímavou oblast heterogenních rovnováh 1-(1-naftyl)ethylaminu s kyselinou trihydrogenfosforečnou

v prostředí voda – alkohol (viz diskuse v 7.4.1.), ale jejich struktury byly pro nás z pohledu studované problematiky nezajímavé. Nikde se neopakoval motiv krátkých vodíkových vazeb. Proto jsme se také pokusili alespoň vyzkoušet rezoluci racemátu, abychom byli schopni případně snadno získat čisté isomery. Velmi jednoduchou cestou se nám podařilo oddělit (*R*)-1-(1-natfyl)ethylamin v podobě jeho hydrogen-L-vínanu.

Poslední v textu pojednanou látkou, jejíž struktura nebyla zatím publikována, je překvapivě jednoduchá sloučenina - dihydrogenfosforečnan fenylamonia (**AnP**). Tato sloučenina měla původně sloužit jako srovnávací struktura k dihydrogenfosforečnanu N,N,N-trimethylamonia, jenž byl připraven úplnou methylací anilinu, konverzí získaného jodidu na hydroxid a jeho neutralizací stechiometrickým množstvím kyseliny trihydrogenfosforečné. Bohužel žádný měřitelný monokrystal od připravené sloučeniny nevznikl a stejně dopadly i snahy o přípravu hydrogensíranu. Proto nejsou do tohoto textu N,N,N-trimethylamoniové soli ani zahrnuty, neboť také, jak již čtenář dávno tuší, přední snahou práce autora předložených statí bylo charakterizovat všechny připravené sloučeniny jejich strukturami získanými z difrakčních experimentů.

## 8. Závěr

Předložená práce zahrnuje výsledky studia monohydrátu dihydrogenfosforečnanu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-díia (**DabP2**), jehož struktura obsahující motiv velmi krátkých vodíkových vazeb typu O-H-O i předběžné měření protonové vodivosti byly již publikovány. Doplnili jsme však naprosto zásadní informace o lokalizaci vodíkových atomů získané neutronovou difrakcí při nízké teplotě a dále jsme osvětlili vztah protonové vodivosti a krátkých vodíkových vazeb. Díky požadavku sledovat anisotropní vlastnost krystalické látky byl vypracován postup orientace monokrystalu pomocí difraktometru s Braggovým-Brentanovým uspořádáním používaným běžně pro měření polykrystalických vzorků.

Dále jsme se úspěšně pokusili modifikovat organický kation v látce **DabP2** tak, aby se tímto zásahem pozměnila struktura látky předem předpověditelným způsobem, jmenovitě jsme úspěšně modifikovali organický kation tak, aby se ve struktuře již neuplatňovaly molekuly vody. Připravená sloučenina dihydrogenfosforečnan 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan-1,4-díia (**DMDabP2**) vesměs zachovává strukturní motivy **DabP2**, ale krystaluje jako bezvodá sůl. Velmi pozoruhodnou novou látku představuje hydrogensíran téhož kationtu **DMDabS2** vykazující zajímavé řetězení hydrogensíranových aniontů. Bohužel tato látka nebyla pro její značnou hygroskopičnost vhodná pro další studium. Avšak u **DMDabP2** jsme na polykrystalickém vzorku elegantně ukázali, že tato sůl vykazuje protonovou vodivost.

Ve snaze získat struktury s krátkými vodíkovými vazbami mezi anionty jsme se věnovali kyselým fosforečnanům racemického 1-(1-naftyl)ethylaminu, vycházejíce také z již publikovaných výsledků. Získali jsme přitom tři nové struktury, z nichž dvě obnášejí různé modifikace dihydrogenfosforečnanu 1-(1-naftyl)ethylaminu (**NEAP- $\alpha$**  a **NEAP- $\beta$** ) a jedna představuje hydrogenfosforečnan **NEA2P**. Zajímavé informace se týkají krystalizace těchto látek a jejich porovnání se solí opticky čistého isomeru výchozího aminu. V souvislosti s přitažlivostí příprav solí jednotlivých optických isomerů jsme ukázali jednoduchou cestu resoluce racemátu.

Pokoušeli jsme se také prokázat užitečnost hypotézy, že organické kationty neschopné tvořit vodíkové vazby mohou do jisté míry predeterminovat anorganické anionty

obsahující konstituční proton k tvorbě zajímavých struktur s vyšším zastoupením krátkých vodíkových vazeb. Tento přístup se aplikoval v úzkém souboru strukturně podobných organických kationtů a vedl k přípravě mnoha nových látek a získání celé řady struktur.

Musíme každopádně shrnout, že nejzásadnější problémy, s nimiž jsme se potýkali, spočívaly v krystalizacích připravených sloučenin. Ty nakonec zaviniily, že mnoho zajímavých struktur, zajímavých ze srovnávacího hlediska, se vůbec nepodařilo získat. A rovněž potíže spojené s pěstováním velkých monokrystalů znemožnily naměření dalších vodivostních dat. Ve výčtu nesnází zdůrazněme, že jsme si plně vědomi úskalí DC měření protonové vodivosti, avšak v době, kdy se realizovala tato experimentální činnost, jsme neměli jiné východisko.

## 9. Dodatky

### 9.1. Nomenklatura látek

Použité názvy látek plně respektují doporučení IUPACu implementovaná do českého prostředí dokumenty [133-135], v souladu s kterými byly názvy vytvářeny a v souladu s kterými je provedena i jejich typografie.

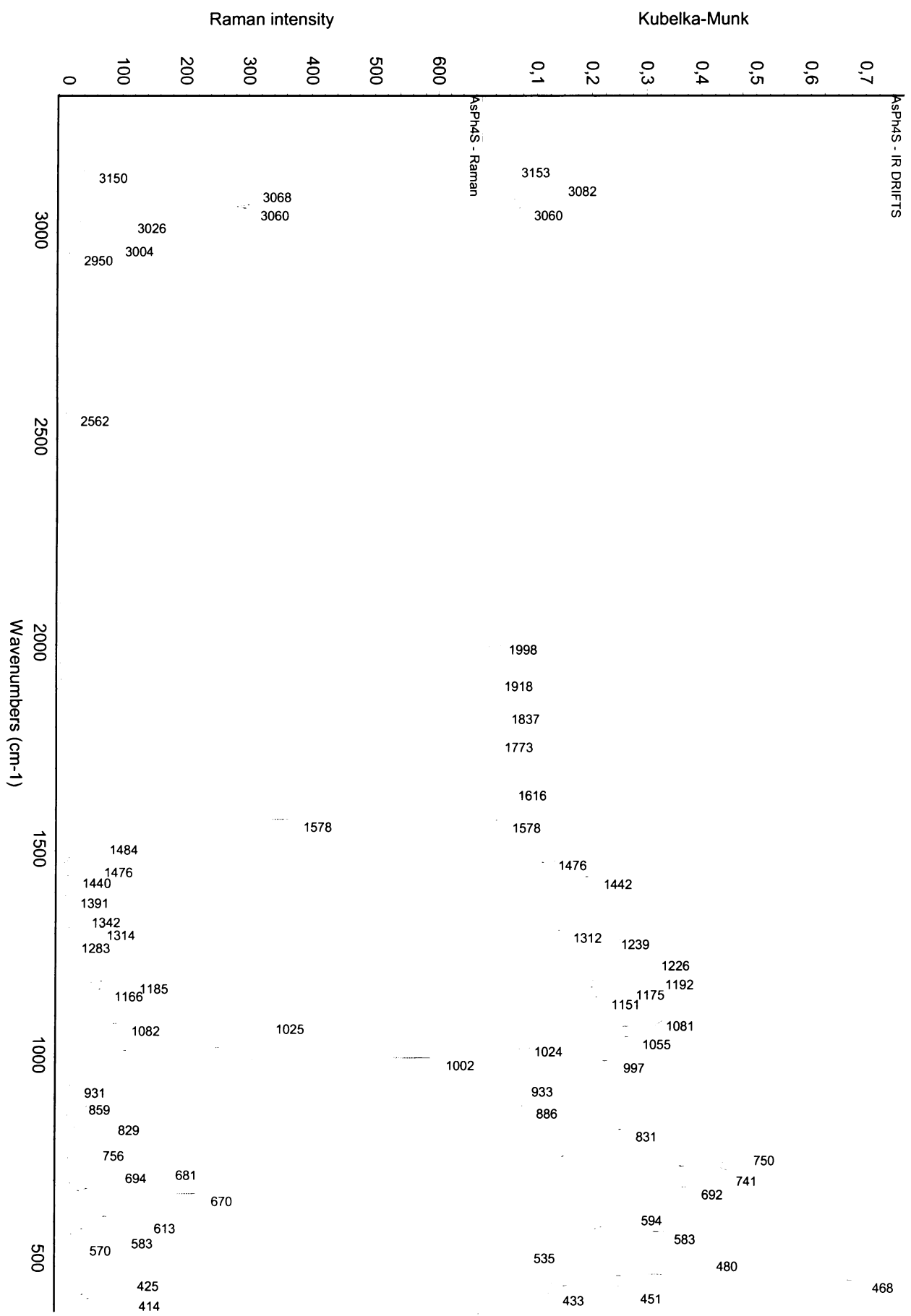
V některých případech je přijatelné použít několik způsobů (různé nomenklatorické principy) při vytváření názvu sloučeniny. Tehdy je však v předložené práci upřednostněn jeden, přičemž se klade důraz na systematickост názvů (použití názvu fenylamonium a nikoli anilinium), ale někdy se též dává přednost větší srozumitelnosti (1,4-dimethylpiperazinium (2+) na místo 1,4-dimethyl-1,4-diazacyklohexan-1,4-dium).

### 9.2. Formátování a typografické konvence

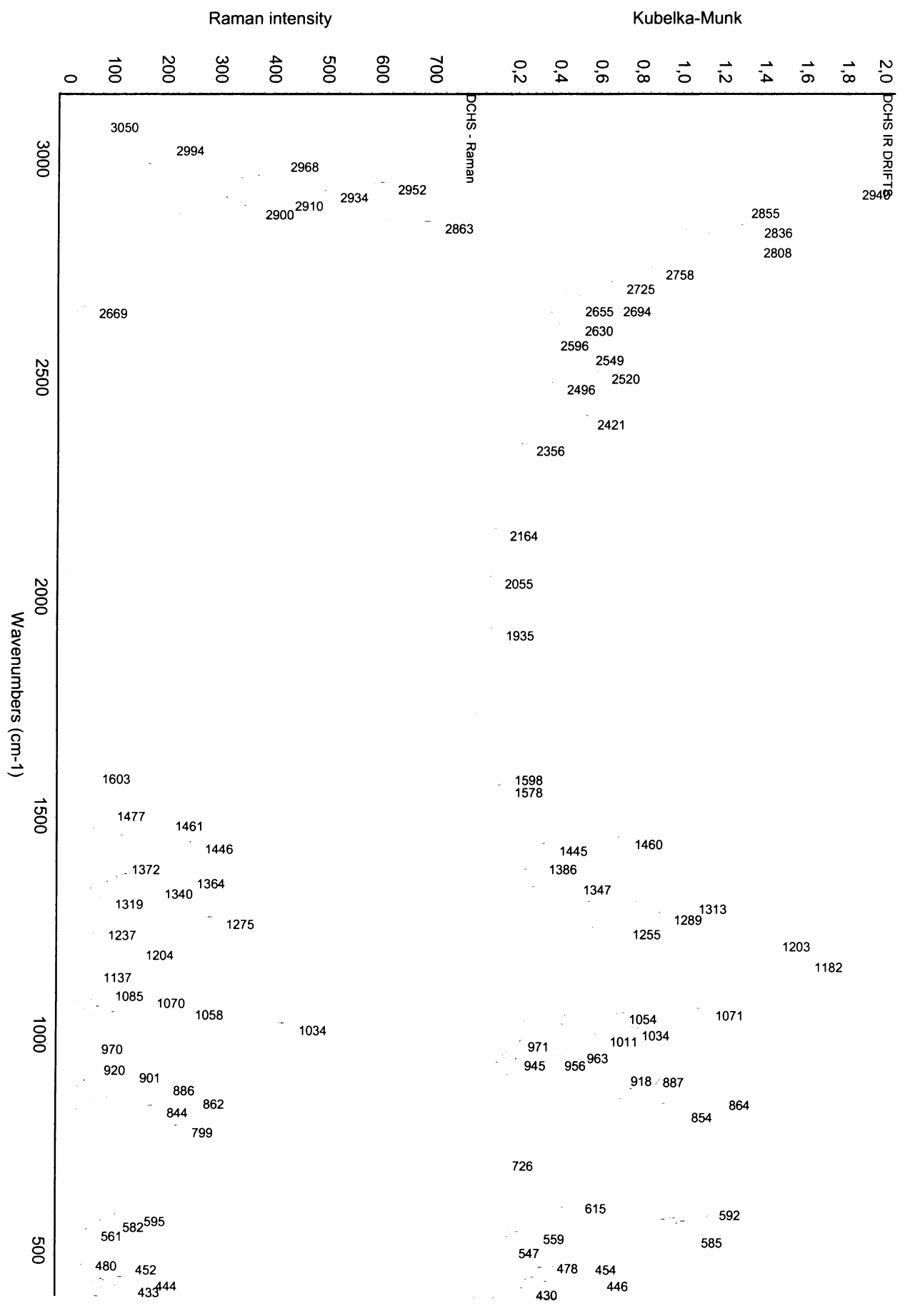
Zápis IR a Ramanových spekter na začátku specifikuje použitou techniku (např. DRIFTS) a dále následují vlnočty vibračních pásů s intenzitami uvedenými v závorce a symbolem přiřazené vibrace, pokud byla určena. Údaje o difrakčních experimentech a soubory nalezených strukturních parametrů jsou formátovány stejně jako v současných Acta Crystallographica.

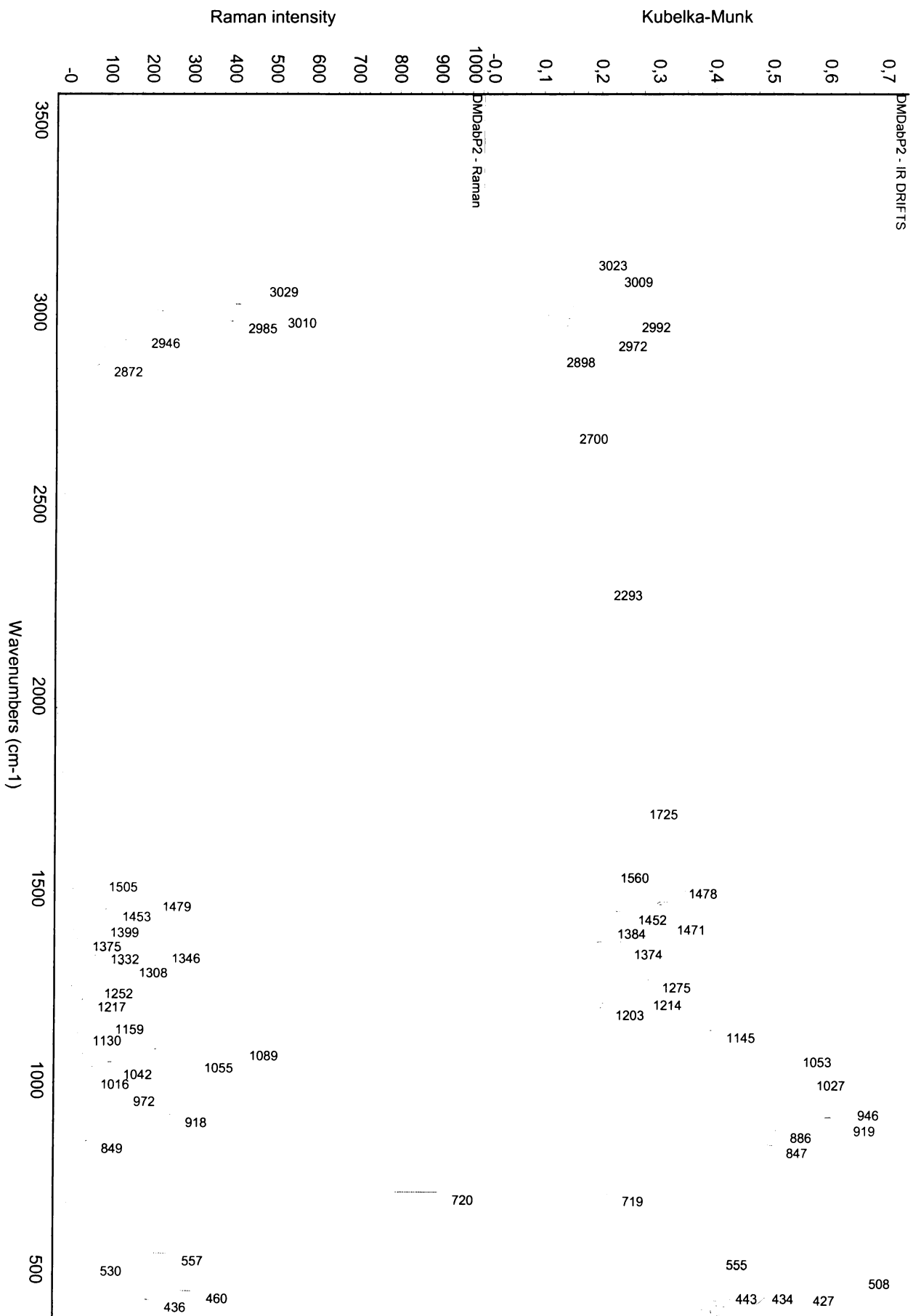
### 9.3. Infračervená a Ramanova spektra

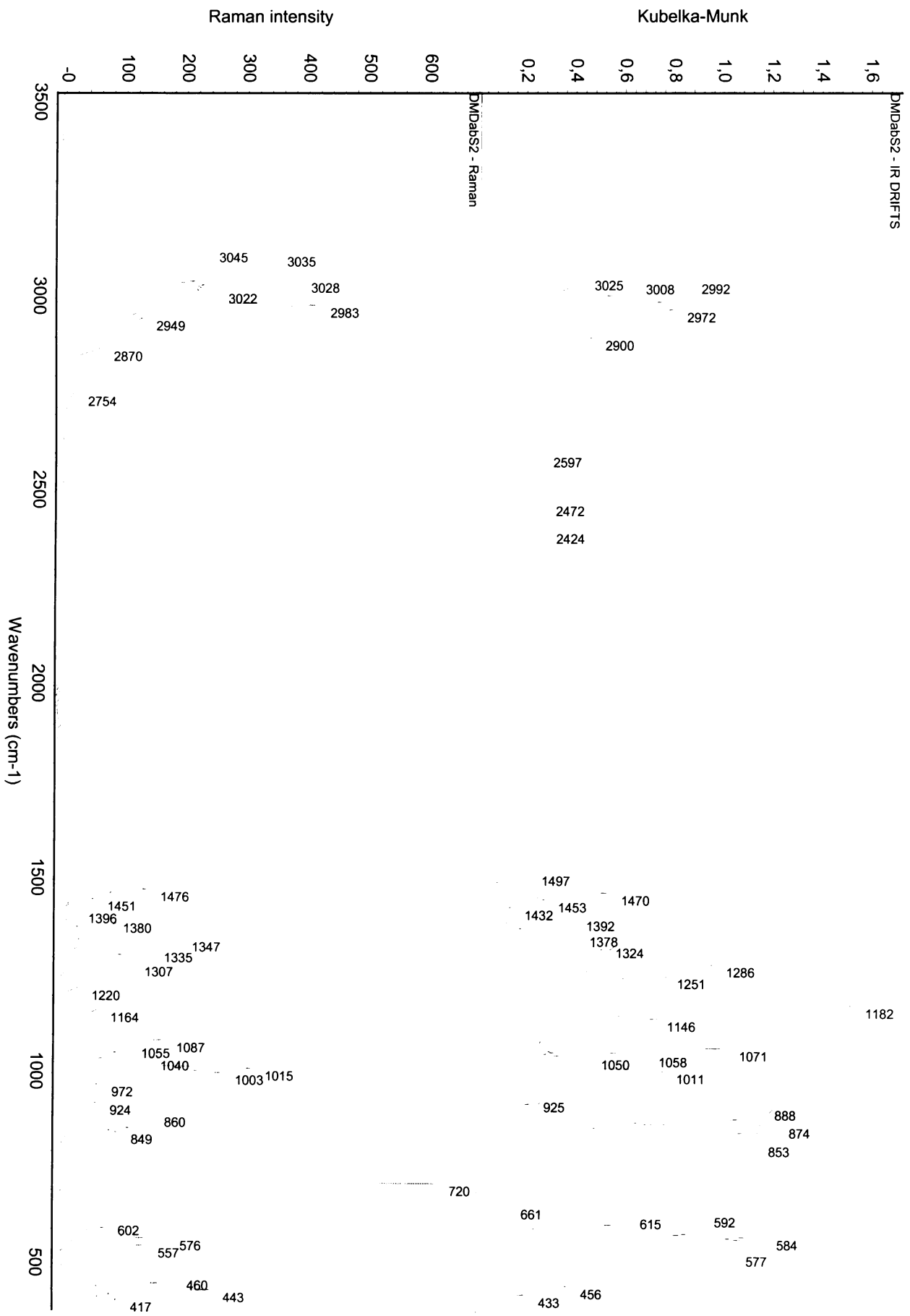
Následující část obsahuje alfabeticky řazená IR a Ramanova spektra látek, jejichž označení je uvedeno v záhlaví spektra spolu s jeho typem. Jsou zahrnuty všechny látky v této práci charakterizované metodami vibrační spektroskopie, ale nejsou uváděna spektra látek pomocných, která byla měřena pouz pro zjednodušení interpretace spekter studovaných látek.

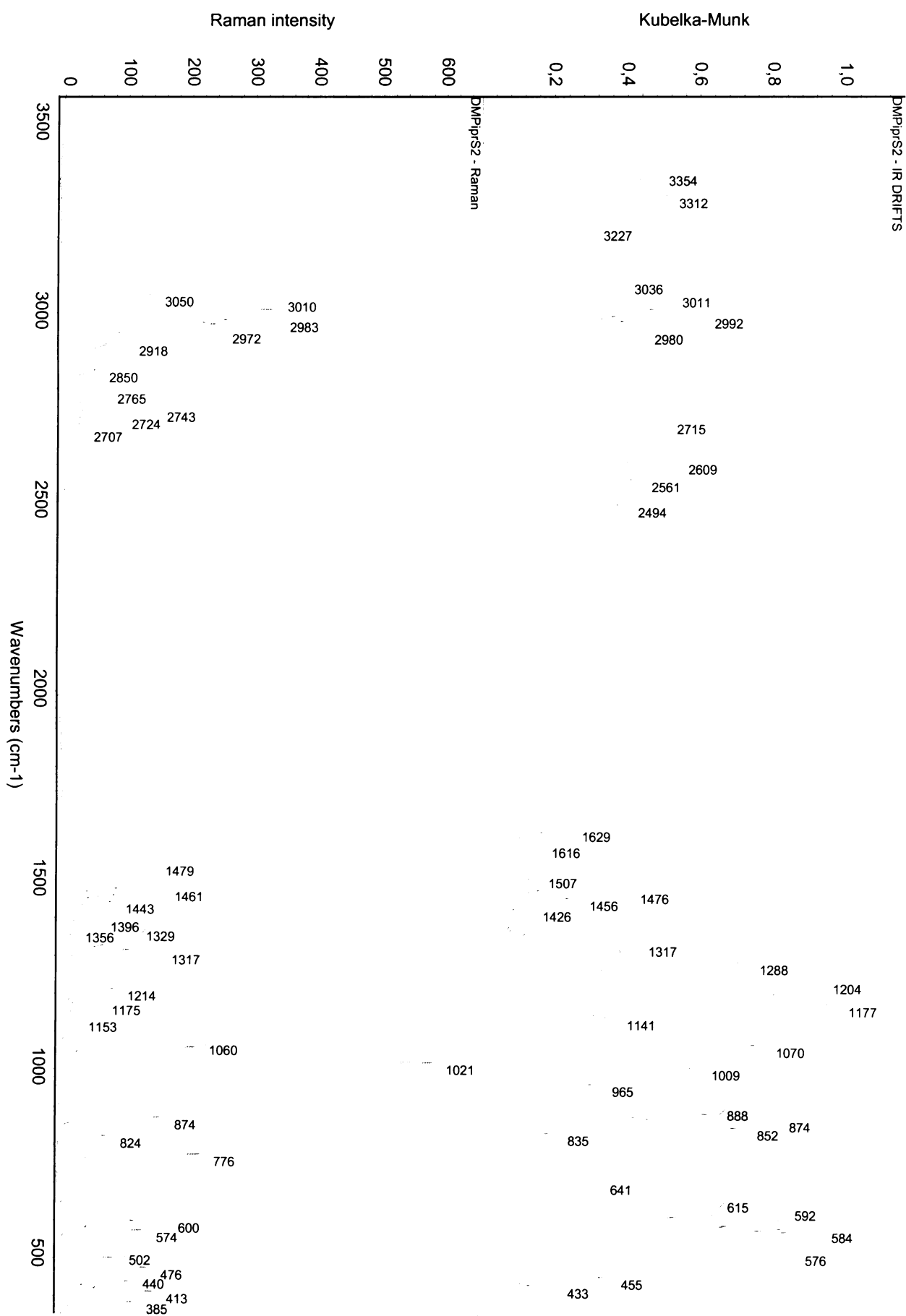


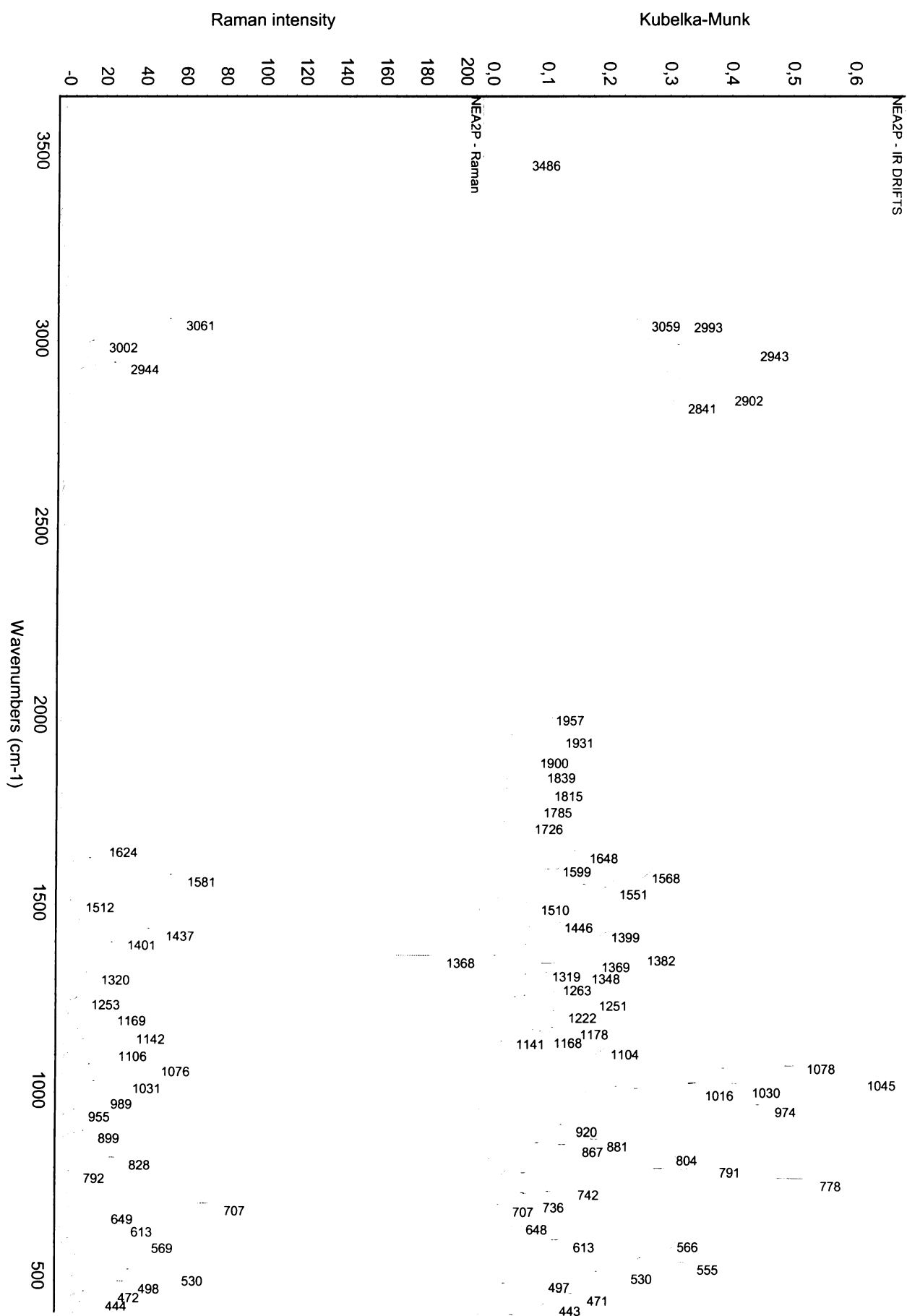


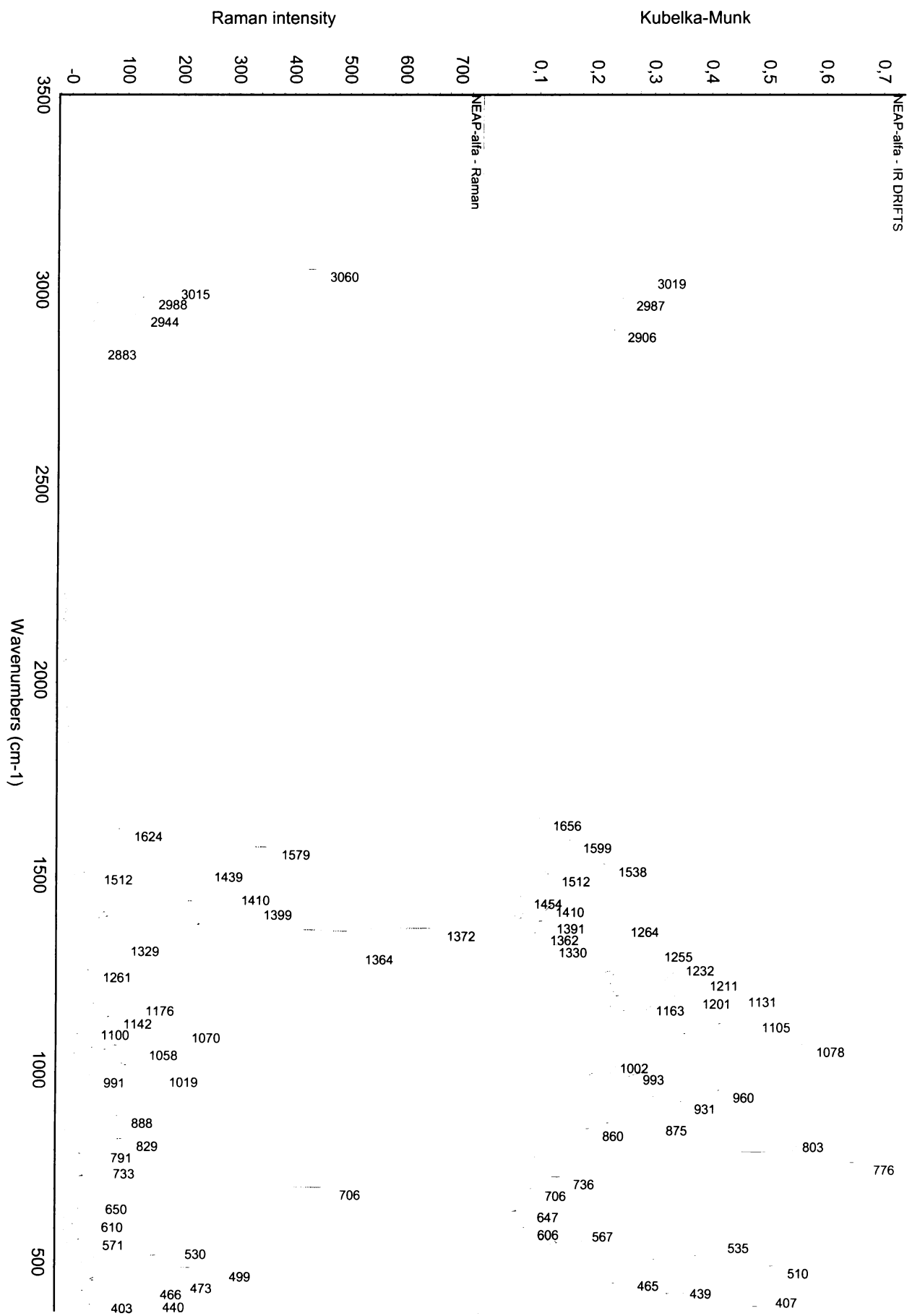


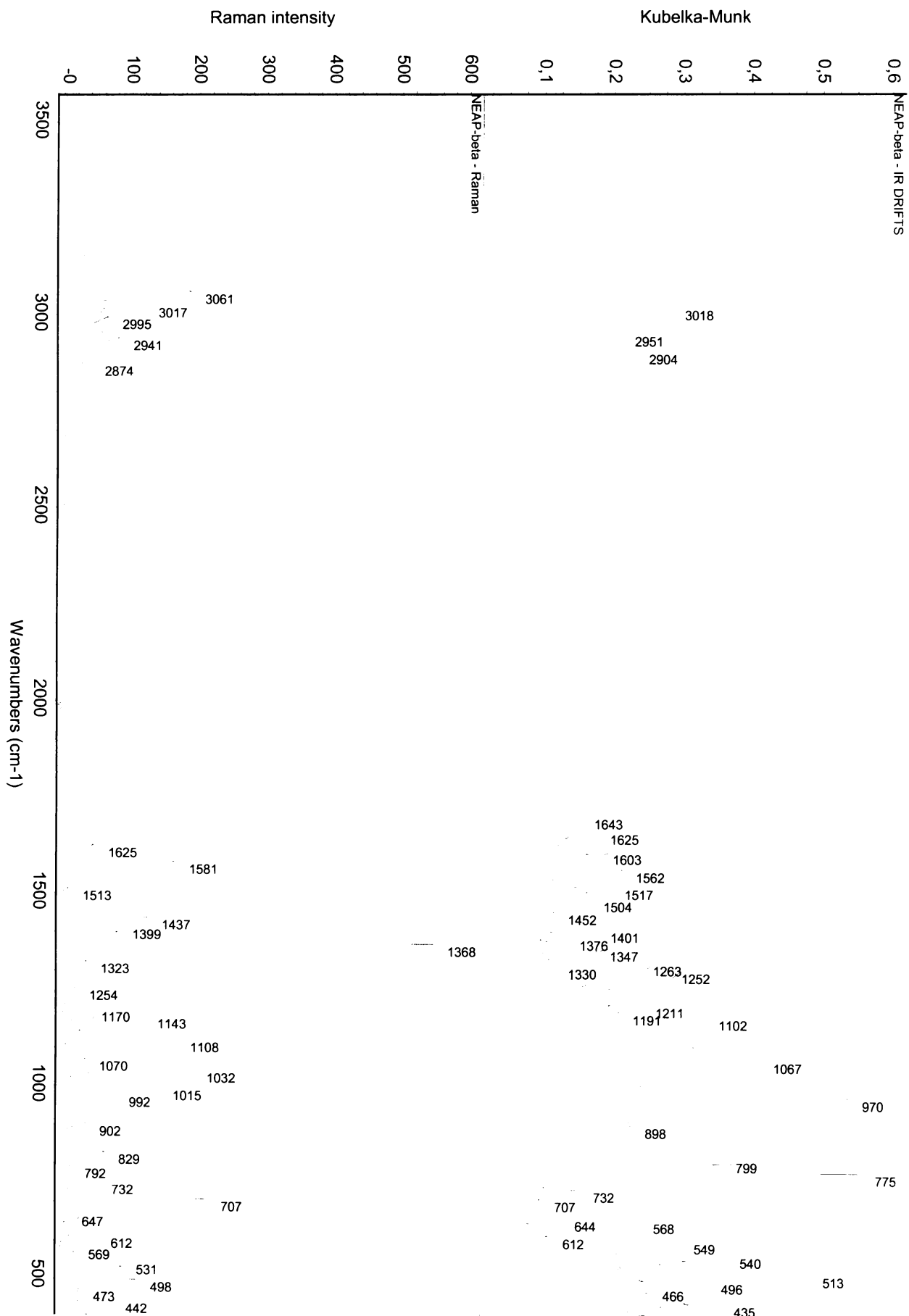












## 9. Literatura

1. M. Sheldrick: The SHELX-97 Manual. University of Goettingen, Germany.
2. K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610.
3. Th. Dippel, N. Hainovsky, K. D. Kreuer, W. Munch, J. Maier, *Ferroelectrics* **1995**, 167, 59.
4. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **2000**, 136–137: 149.
5. X. Duan, St. Scheiner, *J. Mol. Struct.* **1992**, 270, 173.
6. N. Laurs, Ph. Bopp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1993**, 97, 982.
7. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membr. Sci.* **2005**, 259, 10.
8. M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1463.
9. P. L. Antonucci, A. S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **1999**, 125, 431.
10. H. J. R. Magnet, in: C. Berger (Ed.): Handbook of Fuel Cell Technology. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, **1968**. P. 425.
11. J. O'M. Bockris, S. Srinivasan: Fuel Cells: Their Electrochemistry, McGraw-Hill, New York, **1969**.
12. W.G. Grot, *Chem. Ind.* **1985**, 19, 647-649.
13. T. D. Gierke, W. Y. Hsu, in: A. Eisenberg, H. L. Yeager (Eds.): Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symposium Series No. 180, American Chemical Society, Washington, DC, **1982**. P. 283.
14. T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, T. Arimura, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 3741.
15. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10807.
16. H. Miyake, *Modern Chlor-Alkali Technology*, **1980**, 5, 59.
17. S. Heitala, M. Paronen, S. Holmberg, J. Nasman, J. Juhanaja, M. Karjalainen, R. Serimaa, M. Tivola, T. Lehtinen, K. Parovuori, G. Sundholm, H. Ericson, B. Mattsson, L. Torell, F. Sundholm, *J. Polym. Sci.* **1999**, 37, 1741.
18. J. Wei, C. Stone, A. Steck: Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and Ion-Exchange membranes formed therefrom, US Patent 5,422,411 (June **1995**).
19. J. S. Wainright, J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, R. F. Savinell, M. Litt, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1289.



20. F. Helmer-Metzman, F. Osan, A. Schneller, H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte, R. Thorwirth: Polymer electrolyte membrane, and process for the production thereof, US Patent 5,438,082 (August **1995**).
21. K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 13.
22. R. Lawrence, US Patent 4,214,969 (July **1980**).
23. T. Soczka-Guth, et al., International Patent WO99/29763 (**1999**).
24. V. R. Gowariker, N. V. Vishwanathan, J. Sridhar: Polymer Science, New Age International, New Delhi, **1999**.
25. J. L. Kice, A. R. Puls, T, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3455.
26. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics* **1998**, 106, 219.
27. G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, *Polymer* **1993**, 34, 333.
28. L. Qinfeng, H.A. Hjirker, N.J. Bjerrum, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 773.
29. R. Bouchet, S. Miller, M. Deulot, J. L. Sonquet, *Solid State Ionics* **2001**, 45, 69.
30. A. T. Howe, M. G. Shilton, *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 701.
31. A. T. Howe, M. G. Shilton *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 345.
32. A. T. Howe, M. G. Shilton *J. Solid State Chem.* **1980**, 31, 393.
33. A. T. Howe, M. G. Shilton *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 137.
34. A. T. Howe, M. G. Shilton *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 149.
35. A. T. Howe, M. G. Shilton *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 341.
36. A. T. Howe, M. G. Shilton *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 37.
37. R. Mercier, M. Pham-Thi, Ph. Colomban, *Solid State Ionics* **1985**, 15, 113.
38. B. Morosin, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 3732.
39. A. N. Fitch, L. Bernard, A. T. Howe, A. F. Wright, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 156.
40. A. N. Fitch, A. F. Wright, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2546.
41. R. Mercier, M. Pham-Thi, Ph. Colomban, *Solid State Ionics* **1985**, 15, 113.
42. G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, T. Rega, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1809.
43. G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics*, **1997** 97: 177.
44. G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, E. Montoneri, *Solid State Ionics*, **1992**, 50, 315.
45. G. Alberti, L. Boccali, L. Massinelli, E. Montoneri, *Solid State Ionics* **1996**, 84, 97.
46. G. Alberti, L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, E. Montoneri, *Solid State Ionics* **1996**, 84, 97

47. M. Casciola, U. Costantino, L. Dicroce, F. Marmottini, *J. Incl. Phenom.* **1988**, 6, 291.
48. M. Casciola, S. Chieli, U. Costantino, A. Peraio, *Solid State Ionics* **1991**, 46, 53.
49. M. Casciola, U. Costantino, A. Calevi, *Solid State Ionics* **1993**, 61, 245.
50. O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Solid State ionics* **1981**, 3-4, 347.
51. K. D. Kreuer, *J. Mol. Struct.* **1988**, 177, 265.
52. M. R. Spirlet, W. R. Busing, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1545.
53. C. J. Clark, D. Hall, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1545.
54. U. B. Mio, S. K. Milonji, D. Malovi, V. Stamenkovi, P. Colomban, M. M. Mitrovi, R. Dimitrijevi, *Solid State Ionics* **1997**, 97: 239.
55. N. Miura, N. Yamazoe, *Solid State Ionics* **1992**, 53-56, 975.
56. S. Zhuiykov, *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, 21, 749.
57. Y. M. Li, M. Hibino, M. Miyayama, T. Kudo, *Electrochemistry* **2001**, 69, 2.
58. W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1980**, 1, 231.
59. J. W. Phair . S. P. S. Badwal, *Ionics* **2006**, 12: 103–115.
60. H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **1999**, 125, 271.
61. H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **1996**, 86–88, 9.
62. S. M. Haile, G. Staneff, K. H. Ryu, *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1149.
63. K. C. Liang, Y. Du, A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 117.
64. A. S. Nowick, Y. Du, K. C. Liang, *Solid State Ionics*, **1999**, 125, 303.
65. H. B. Park, H. Huh, S. J. Kim, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1992**, 13, 122.
66. S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **2002**, 154, 659.
67. S. V. Bhide, A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 4386.
68. S. V. Bhide, A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2038.
69. D. Browning, M. Weston, J. B. Lakeman, P. Jones, M. Cherry, J. T. S. Irvine, D. J. D. Corcoran, *J. New. Mater. Electrochem. Syst.* **2002**, 5: 25.
70. J. A. Labrincha, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics* **1997**, 99, 33.
71. H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2004**, 112, 553.
72. S. A. Speakman, R. D. Carneim, E. A. Payzant, T. R. Armstrong, *J. Mater. Eng. Perform* **2004**, 13, 303.
73. M. Schwartz, B. S. Berland, S. K. Gade, R. W. Schaller, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2003**, 225, U864.
74. S. Kramer, M. Spears, H. L. Tuller, *Solid State Ionics*, **1994**, 72, 59.
75. N. R. Keskar, R. Prasad, C. F. Gottzman: U.S. Patent 6,066,307 (**2000**).

76. S. Elangovan, B. G. Nair, T. A. Small: U.S. Patent **2005/0194571 A1**.
77. N. Sotani, T. Manago, T. Suzuki, K. Eda, *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 87.
78. A. Karthikeyan, C. A. Martindale, S. W. Martin, *Solid State Ionics* **2004**, 175, 655.
79. S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, *Nature* **2001**, 410, 910.
80. N. G. Hainovsky, E. F. Hairtdinov, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim. Nauk.* **1985**, V4, 33.
81. B. Zhu, B. E. Mellander, *Solid State Ionics* **1994**, 70–71, 285.
82. L. Glasser, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 21.
83. J. Bruinink, *J. Appl. Electrochem.* **1972**, 2, 33.
84. A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, N. M. Shchagina, *JETP Lett.* **1982**, 36, 459.
85. A. V. Belushkin, W. I. F. David, R. M. Ibberson, L. A. Shuvalov, *Acta Crystallogr. B* **1991**, 47, 161.
86. A. V. Belushkin, C. J. Carlile, L. A. Shuvalov, *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, 4, 389.
87. A. V. Belushkin, R. L. Mc Greevy, P. Zetterstrom, L. A. Shuvalov, *Physica B* **1998**, 241-243: 323.
88. A. V. Belushkin, *Solid State Ionics* **1999**, 125, 61.
89. A. I. Baranov, *Crystallogr. Rep.* **2003**, 48, 1012.
90. A. I. Baranov, E. G. Ponyatovskii, V. V. Sinitsyn, L. A. Shuvalov, *Kristallografiya* **1985**, 30, 1121. [*Sov. Phys. Crystallogr.* **1985**, 30, 653.]
91. V. V. Sinitsyn, E. G. Ponyatovskii, A. I. Baranov, et al., *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **1988**, 30, 2838. [*Sov. Phys. Solid State* **1988**, 30, 1636.]
92. A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, N. M. Shchagina, *Pis'ma Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **1982**, 36, 381. [*JETP Lett.* **1982**, 36, 459.]
93. B. V. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, B. A. Maksimov, *Kristallografiya* **1987**, 32, 86. [*Sov. Phys. Crystallogr.* **1987**, 32, 47.]
94. A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, and N. M. Shchagina, *Kristallografiya* **1984**, 29, 1203. [*Sov. Phys. Crystallogr.* **1984**, 29, 706.]
95. A. I. Baranov, R. M. Phedosyuk, N. M. Shchagina, and L. A. Shuvalov, *Ferroelectr. Lett. Sect.* **1984**, 2, 25.
96. Yu. P. Moskvich, A. A. Sukhovskii, O. V. Rozanov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **1984**, 26, 38. [*Sov. Phys. Solid State* **1984**, 26, 21.]
97. V. V. Sinitsyn, A. I. Baranov, A. F. Gurov, et al., *Solid State Ionics* **1997**, 97, 171.

98. B. V. Merinov, U. Bismayer, V. V. Synitsyn, A. I. Baranov, *Phase Transit.* **1999**, 69, 453.
99. C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 179.
100. A. I. Baranov, V. V. Dolbinina, E. D. Yakushkin, et al., *Ferroelectrics* **1998**, 217, 285.
101. V. Yu. Vinnichenko: Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics. Inst. of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, **1998**.
102. L. Schwalowsky, V. Vinnichenko, A. Baranov, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 3019.
103. T. Osako, Y. Makita, and K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, 49, 593.
104. A. I. Baranov, I. P. Makarova, L. A. Muradyan, et al., *Kristallografiya* 1987, 32, 682. [*Sov. Phys. Crystallogr.* **1987**, 32, 400.]
105. A. A. Baranov, A. V. Tregubchenko, L. A. Shuvalov, N. M. Shchagina, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **1987**, 29, 2513. [*Sov. Phys. Solid State* **1987**, 29, 1448.]
106. T. Mhiri, Ph. Colomban, *Solid State Ionics* **1991**, 44, 235.
107. Cz. Pawlaczyk, F. E. Salman, A. Pawlowski, et al., *Phase Transit.* **1988**, 8, 9.
108. A. I. Baranov, B. V. Merinov, A. V. Tregubchenko, L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **1988**, 81, 187.
109. B. V. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, N. M. Shchagina, *Kristallografiya* **1991**, 36, 584. [*Sov. Phys. Crystallogr.* **1991**, 36, 321.]
110. B. V. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, et al., *Solid State Ionics* **1997**, 69, 153.
111. V. V. Sinitsyn, A. I. Baranov, A. F. Gurov, et al., *Solid State Ionics* **1997**, 97, 171.
112. A. I. Baranov, E. D. Yakushkin, D. J. Jones, J. Roziere, *Solid State Ionics* **1999**, 125, 99.
113. A. I. Baranov, V. P. Khiznichenko, V. A. Sandler, L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **1988**, 81, 183.
114. W. Bronowska, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 611.
115. D. A. Boysen, S. M. Haile, H. Liu, and R. A. Secco, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 727.
116. B. Heed, B. Zhu, B. E. Mellander, A. Lunden, *Solid State Ionics* **1991**, 46, 121.
117. T. Norby, N. Christiansen, *Solid State Ionics* **1995**, 77, 240.
118. B. E. Mellander, B. Zhu: *Solid State Ionics* **1993**, 61, 105.

119. O. Kaman, D. Havlíček: *Materials Structure* **2005**, 12, 77.
120. M. Meloun, J. Militký: *Statistická analýza experimentálních dat*. Academia, Praha 2004.
121. R. W. Hooft: COLLECT Nonius. Delft, The Netherlands, **1998**.
122. Z. Otwinowski, W. Minor, *Macromolecular Crystallography, Part A*, **1997**, 276, 307.
123. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori: SIR 92. *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
124. G. M. Sheldrick: SHELXL97. University of Goettingen, Germany, **1997**.
125. Chudoba V.: *Disertační práce*. Katedra anorganické chemie PřF UK v Praze. **2003**.
126. M. F. Wempe, *J. Mol. Struct.* **2001**, 562, 63.
127. A. Prokopowicz, M. Opallo, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 407.
128. A. Prokopowicz, M. Opallo, *Solid State Ionics* **2003**, 157, 209.
129. Socrates G.: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England. Third Edition, 2001.
130. Hahn T.. [ed.]: *International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry*. Institut für Kristallographie, Technische Hochschule Aachen, Germany. Fifth, Revised Edition, **2002**
131. Cihelka J.: *Diplomová práce*. Katedra anorganické chemie PřF UK v Praze. **2004**.
132. F. Iwasaki, H. Iwasaki, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, 28, 3370.
133. K. Bláha, M. Ferles M., Staněk J. a kol.: *Nomenklatura organické chemie. Pravidla IUPAC 1979, oddíl A, B, C, D a F*. Academia, Praha **1986**.
134. Klikorka J., Hanzlík J.: *Názvosloví anorganické chemie. Pravidla k roku 1985*. Academia, Praha **1987**.
135. R. Panico, W. H. Powell, J-C. Richer: *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC. Doporučení 1993*. Academia, Praha **2000**.