

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE**



**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Nové materiály pro generování  
druhé harmonické frekvence -**

**- příprava a studium solí  
derivátů biguanidu**

**Praha 2007**

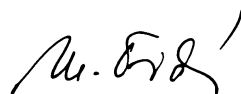
**Michaela Fridrichová**

## *Věnování*

*Věnováno Naší Paní Chemii a těm, kdož se věnovali či věnují Ji a nezřekli se jí tváří v tvář nepřizní doby, osudu či okolí, těm, kdož nepřestali být zvědaví, těm, kdož ji nenechávají změnit jen ve výrobní linku dat, čísel, článků a titulů, těm, kdož se nenechali zlákat snadným a vybrali si z pestrosti světa právě Ji.*

## *Čestné prohlášení*

*Prohlašuji, že jsem pracovala samostatně a že jsem čerpala jen z těch pramenů, jež jsem uvedla v seznamu citací na konci práce.*



*Michaela Fridrichová*

## *Poděkování*

*Můj dík za to, že tato práce k završení mého magisterského studia mohla vzniknout, náleží mnoha lidem. Není snadné ani slušné snažit se je seřadit podle „zásluh“, neboť přispěli v různých dobách a rozmanitým, avšak pokaždé neopomenutelným a navzájem nezastupitelným způsobem.*

*Budu-li tedy postupovat chronologicky, poděkuji nejprve svým rodičům, kteří mne již při prvních krůčcích s chemií nejen laskavě tolerovali, ale i podporovali a kteří stále projevují neobyčejnou toleranci vůči nejrůznějším neobvyklostem, které soužití se studentem přírodních věd přináší.*

*Zvláštní dík dále patří RNDr. Josefu Šilhovi, Csc., který mne přivedl k zájmu o klasickou preparativní anorganickou chemii i o moderní přístrojové techniky.*

*V přímé souvislosti se vznikem diplomové práce musím poděkovat především svému školiteli, RNDr. Ivanu Němcovi, PhD., za vedení, podnětné připomínky a užitečné rady zvláště stran teoretické i praktické vibrační spektroskopie a také za trpělivost.*

*Děkuji RNDr. Ivaně Císařové, Csc., za vyřešení zde předkládaných rentgenových struktur, jemuž předcházelo vydobytí strukturních dat i ze zdánlivě neměřitelných krystalů, a zvláště za vstřícnost a ochotu, s nimiž vždy odpovídala na mé dotazy.*

*Děkuji Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, Csc., za změření práškových rentgenových difraktogramů i za laskavou pomoc s jejich interpretací.*

*V závěru tohoto poděkování, jenž však nemá být jen koncem výčtu, ale čestným místem, děkuji svým kolegům z laboratoří 247 a 239, zvláště RNDr. Ireně Matulkové, PhD. a Ing. Ondřeji Kamanovi, nejen za vytvoření přátelského prostředí k práci, ale především za obecnou podporu, cenné rady při syntesách i v teoretických otázkách a pomoc, kdykoli bylo třeba.*

## OBSAH

1. Seznam zkratk a symbolů .....	6
2. Úvod .....	8
2.1 Nelineární optické materiály .....	8
2.1.1 Generování druhé harmonické frekvence .....	8
2.2 Dosud studované materiály vykazující SHG .....	9
2.3 Vybrané elektronově bohaté base .....	11
2.3.1 Deriváty N-fenylbiguanidu .....	11
2.3.2 Guanylurea .....	12
2.4 Vybrané kyseliny .....	12
2.5 Cíl diplomové práce .....	13
3. Experimentální část .....	14
3.1 Seznam chemikálií .....	14
3.2 Metody charakterisace připravených látek .....	15
3.3 Příprava organických basí – derivátů fenylbiguanidu .....	17
3.3.1 Příprava p-nitrofenylbiguanidu .....	17
3.3.2 Příprava m-nitrofenylbiguanidu .....	18
3.3.3 Příprava o-nitrofenylbiguanidu .....	18
3.3.4 Příprava p-kyanofenylbiguanidu .....	18
3.3.5 Příprava m-kyanofenylbiguanidu .....	19
3.3.6 Pokus o přípravu o-kyanofenylbiguanidu – vznik 2,4-diaminoquinazolinu.....	19
3.4 Příprava krystalizačních roztoků .....	20
4. Výsledky a diskuse .....	21
4.1 Charakterisace výchozích basí .....	21
4.1.1 p-nitrofenylbiguanid .....	21
4.1.2 m-nitrofenylbiguanid .....	25
4.1.3 o-nitrofenylbiguanid .....	29
4.1.4 p-kyanofenylbiguanid .....	30
4.1.5 2,4-diaminoquinazolin .....	31
4.2 Popis připravených solí .....	37
4.2.1 Soli p-nitrofenylbiguanidia .....	37
4.2.2 Soli m-nitrofenylbiguanidia .....	46
4.2.3 Soli o-nitrofenylbiguanidia .....	55
4.2.4 Soli p-kyanofenylbiguanidia .....	59
4.2.5 Soli 2,4-diaminoquinazolinia .....	63
4.2.6 Soli guanylmočoviny(1+) .....	70
4.3 Studium nelineárních optických vlastností připravených látek .....	83
5. Závěr .....	85
6. Souhrn .....	87
7. Seznam citovaných pramenů .....	88
8. Seznam elektronických příloh .....	93

## 1. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

### Zkratky obecného významu

NLO	nelineární optika ( <i>non-linear optics</i> )
SHG	generování druhé harmonické frekvence ( <i>second harmonic generation</i> )
UV	ultrafialová (oblast záření)
IR	infračervená (oblast záření)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
DRIFTS	difusní reflektace v infračervené spektroskopii (technika odrazového měření; <i>diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i> )
NMR	nukleární magnetická resonance
APT	metoda měření $^{13}\text{C}$ NMR modulovaných podle $J(\text{C,H})$ ( <i>attached proton test</i> )
COSY	metoda měření $^1\text{H}$ NMR s homonukleární korelací (interakce atomů vodíku; <i>correlation spectroscopy</i> )
HMBC	metoda měření NMR s heteronukleární korelací (interakce $^1\text{H}$ a $^{13}\text{C}$ dalekého dosahu; <i>heteronuclear multiple-bond correlation</i> )
HSQC	metoda měření NMR s heteronukleární korelací (interakce $^1\text{H}$ a $^{13}\text{C}$ přes jednu vazbu; <i>heteronuclear single quantum correlation</i> )
B3LYP	<i>Becke-style 3-Parameter Density Function Theory using the Lee-Yang-Parr correlation functional</i> (kvantově-chemická výpočetní metoda)
HF	Hartree-Fockova výpočetní metoda
SF	škálovací faktor
MS	hmotnostní spektrometrie
ESI	technika hmotnostní spektrometrie, tzv. „elektrosprej“ ( <i>electrospray ionisation</i> )
APPI	technika hmotnostní spektrometrie ( <i>atmospheric pressure photoionisation</i> )

### Symbole použité při popisu vibračních spekter – konvence značení vychází z [1]

w	slabý ( <i>weak</i> )
m	středně silný ( <i>medium</i> )
s	silný ( <i>strong</i> )
vs	velmi silný ( <i>very strong</i> ; používáno jen při popisu Ramanových spekter)
b	široký ( <i>broad</i> )
sh	raménko ( <i>shoulder</i> )
v	valenční vibrace
$v_s$	valenční vibrace symetrická
$v_{as}$	valenční vibrace antisymetrická
$\delta$	deformační vibrace
$\delta_s$	deformační vibrace symetrická
$\delta_{as}$	deformační vibrace antisymetrická
$\gamma$	mimorovinná deformační vibrace ( <i>out-of-plane bending</i> )
$\pi$	rovinná deformační vibrace ( <i>in-plane bending</i> )
$\tau$	torsní vibrace
$\omega$	kývavá vibrace ( <i>wagging</i> )
$\rho$	kolébavá vibrace ( <i>rocking</i> )

### Zkratky použité při popisu spekter NMR

s	singlet
d	dublet
t	triplet

m	multiplet
br	široký ( <i>broad</i> )

#### Zkratky názvů chemických látek

KDP	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
ADP	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
DMSO	dimethylsulfoxid

*Poznámka:* následující zkratky mohou symbolisovat i kationty (v případě zkrácených názvů solí, např.  $\text{guCl}$  = chlorid guanylmočoviny(1+)):

pnfbg	<i>p</i> -nitrofenylbiguanid
mnfbg	<i>m</i> -nitrofenylbiguanid
onfbg	<i>o</i> -nitrofenylbiguanid
pcfbg	<i>p</i> -kyanofenylbiguanid
mcfbg	<i>m</i> -kyanofenylbiguanid
quin	2,4-diaminoquinazolin
gu	guanylurea, guanylmočovina

#### Symbole fyzikálních veličin

$P$	polarisace
$E$	intensita elektrického pole
$E_0$	okamžitá intensita elektrického pole
$\omega$	úhlová rychlost
$t$	čas
$\alpha$	lineární polarisibilita
$\beta$	první molekulární hyperpolarisibilita
$\gamma$	druhá molekulární hyperpolarisibilita
$P_{NL}$	nelineární polarisace
$\lambda$	vlnová délka
$\lambda_0$	vlnová délka budícího záření
$P_{\lambda_0}$	výkon budícího záření
$A$	plocha
$\theta$	difrakční úhel (v RTG difrakci)

## 2. Úvod

### 2.1: *Nelineární optické materiály*

Materiály s nelineárním optickým chováním vykazují řadu užitečných vlastností, například generování harmonických frekvencí nebo změnu indexu lomu v závislosti na vloženém elektrickém poli či na intenzitě aplikovaného světla. Rozvoj nelineární optiky (NLO, *non linear optics*) mohl nastat teprve po objevu dostatečně výkonných zdrojů koherentního záření - laserů - v roce 1960.

Generování druhé harmonické frekvence (SHG, *second harmonic generation*) má řadu aplikací [2-6] – převod záření z infračervené oblasti do ultrafialové, analýza krátkých pulsů záření, použití v komunikačních technologiích, využití při optickém zpracování a ukládání dat.

#### 2.1.1: Generování druhé harmonické frekvence

Při interakci elektromagnetického pole s molekulou látky dochází k polarisaci elektronové hustoty kolem atomů látky. Závislost této polarisace na intenzitě elektromagnetického pole popisuje rovnice (1):

$$P = \alpha E_0 \cos \omega t + \beta (E_0 \cos \omega t)^2 + \gamma (E_0 \cos \omega t)^3 + \dots \quad (1)$$

kde  $P$  značí polarisaci, výraz  $E_0 \cos \omega t$  popisuje okamžitou intenzitu elektromagnetického pole, oscilujícího s frekvencí  $\omega$ ,  $\alpha$  značí lineární polarisabilitu a  $\beta$  a  $\gamma$  jsou molekulární hyperpolarisability. Velikost první molekulární hyperpolarisability  $\beta$  odpovídá předpokladům materiálu ke generování druhé harmonické frekvence [2].

Intenzita běžného světla je natolik nízká, že význam všech členů na pravé straně rovnice (1) s výjimkou prvního je zanedbatelný. Řádově intenzivnější záření laseru však umožňuje pozorovat i důsledky projevů dalších členů na pravé straně rovnice (1), totiž případné generování vyšších harmonických frekvencí.

Na změnách polarisace závisí odezva, již látka při interakci s elektromagnetickým polem poskytne. V případě nelineárních optických jevů druhého řádu můžeme (při zanedbání nelinearity vyšších řádů) formulovat rovnici (2):

$$P_{NL} = 2dE^2 \quad (2)$$

kde  $P_{NL}$  je nelineární polarisace a  $E$  je intenzita elektrického pole. Jestliže je úhlová frekvence vloženého pole  $\omega$ , frekvence pole vznikajícího, tedy záření, jež je označováno jako druhá



harmonická frekvence, bude  $2\omega$ . Vlnová délka vznikajícího záření  $\lambda$  tedy bude poloviční než vlnová délka budícího záření  $\lambda_0$ :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{2} \quad (3)$$

Účinnost generování druhé harmonické frekvence je úměrná výkonu budícího záření  $P_{\lambda_0}$ , připadajícímu na jistý průřez studované látky,  $A$ :

$$I = \frac{P_{\lambda_0}}{A} \quad (4)$$

Pro účinné generování druhé harmonické frekvence je tedy zapotřebí soustředění maximálního výkonu na co nejmenší plochu.

Pro to, aby materiál mohl generovat druhou harmonickou frekvenci, musí být splněna podmínka nenulové hodnoty první molekulární hyperpolarisibility  $\beta$ , tedy molekula musí být asymetrická, potažmo uspořádání krystalické struktury látky musí být necentrosymetrické [2]. Takové uspořádání mají látky krystalisující v některé z těchto krystalografických tříd:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $222$ ,  $mm2$ ,  $4$ ,  $-4$ ,  $422$ ,  $4mm$ ,  $-42m$ ,  $3$ ,  $32$ ,  $3m$ ,  $6$ ,  $-6$ ,  $622$ ,  $6mm$ ,  $-6m2$ ,  $23$  a  $-43m$ .

Necentrosymetrické uspořádání látky je však nutnou, nikoli postačující podmínkou pro generování druhé harmonické frekvence. Hovoříme-li o organických materiálech, dalším významným předpokladem pro jejich nelineární optické vlastnosti je přítomnost většího množství polarisovatelných elektronů v molekule [7]. Uspořádání struktury materiálu často významně ovlivňují také vodíkové vazby [8].

Pro využití materiálů v nelineární optice jsou důležité také jejich vhodné fyzikální a chemické vlastnosti – mechanická a tepelná odolnost, odolnost proti rozkladu laserovým zářením, propustnost pro příslušné vlnové délky a chemická stabilita.

Generování harmonických frekvencí je anisotropní vlastnost a mělo by proto být měřeno ve vybraných směrech orientovaného monokrystalu. Nemá však smysl zdlouhavě se snažit získat monokrystal každé potenciálně vhodné látky. K orientačnímu zjištění účinnosti SHG u nově připravených materiálů je vhodnější použít metodu dle Kurtze a Perryho [9]. Při ní se k měření používá jemně rozpráškovaný vzorek a výsledná hodnota účinnosti SHG je tedy průměrem účinností ve všech směrech.

## **2.2: Dosud studované materiály vykazující SHG**

Dosud studované látky vykazující generování druhé harmonické frekvence lze rozdělit do tří skupin [10]. První skupinu tvoří anorganické soli a oxidy, případně sulfidy ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Te}_2\text{SeO}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – tzv. ADP,

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  – tzv. KDP) [11-13], z nichž mnohé již našly technickou aplikaci. Předností této skupiny je poměrně snadné získávání krystalů [2] (v případě ADP a KDP dokonce jen odpařováním vodných roztoků), dále dobré fyzikální vlastnosti [2] – dostatečná tvrdost, mechanická a většinou i tepelná odolnost (výjimkou je ADP, použitelný toliko do 100°C), vesměs dobrá propustnost světla v UV oblasti, případně další pozoruhodné vlastnosti – např. poškozená struktura  $\text{LiNbO}_3$  může být obnovena zahřátím na 200°C [13]. Mnohé vykazují značný dvojlom světla. Nevýhodou těchto látek jsou obecně nižší hodnoty  $\beta$  a tedy i nižší účinnost SHG než u organických látek a malá propustnost v infračervené oblasti záření [2].

Druhou skupinou látek vykazujících SHG jsou organické materiály (močovina [14], *p*-nitroanilin [15], *N,N'*-dimethyl-4-nitroanilin [16], některé organometalické molekuly [17]). Hlavními výhodami organických materiálů jsou obecně vysoké hodnoty  $\beta$  a syntetická modifikovatelnost. Nelineární optické vlastnosti lze u aromatických sloučenin významně ovlivnit například použitím substituentů – donorů nebo akceptorů elektronů ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , CN) [2]. Zvláště vhodnou skupinou organických látek pro NLO jsou elektronově bohaté systémy s konjugovanými dvojnými vazbami [18, 19]. Častou nevýhodou organických látek ale je menší tepelná a mechanická odolnost, případně také nesnadné získání větších, dobře vyvinutých monokrystalů.

Třetí skupina, soli organických kationtů s anorganickými nebo organickými anionty, spojuje přednosti obou předchozích skupin. Příprava solí organických látek může zabránit vzniku nežádoucích centrosymetrických dimerů. Volba anorganického aniontu nemůže zaručit necentrosymetrické uspořádání soli, ale často vede k vyšším hodnotám SHG [8]. Použití aniontu chirální organické kyseliny zajišťuje i necentrosymetrii výsledného krystalického uspořádání.

Typickým příkladem solí organické base a anorganické kyseliny jsou soli argininu - např. monohydrát dihydrogenfosforečnanu arginina(1+), označovaný zkratkou LAP [20, 21, 22], s chemickými i optickými vlastnostmi lepšími než KDP a tedy velmi vhodný pro technické aplikace. Již dřívější práce [16, 23, 24,] ukázaly význam guanidylové části molekuly argininu pro nelineární optické vlastnosti. Guanidin samotný, jež studovala Macháčková [25], se ukázal vhodný pro přípravu solí vykazujících SHG. Přípravou organických solí guanidina a studiím jejich nelineárních optických vlastností se velmi podrobně zabývali již Zyss a kol. [24]. Ještě slibnější výsledky poskytlo studium solí příbuzného biguanidu a *N*-fenylobiguanidu, provedené v nedávné době velmi podrobně Matulkovou [26].

Deriváty biguanidu jsou intenzivně zkoumány již od konce devatenáctého století. Synthesu biguanidu z dikyandiamidu a chloridu amonného, vedenou přes měďnatý komplex, popsali Bamberger a Dieckmann [27] již v roce 1892. Deriváty biguanidu našly uplatnění v mnoha oborech, od medicíny (antimalarika [28, 29], antidiabetika [30, 31], chemoterapeutika [32], antimykotika [33], baktericidní látky [34, 35] a jiná léčiva [36]) přes zemědělství (fungicidy [37], algicidy [38]) a rozličné technické aplikace (konservování materiálů [39], inhibitory koroze [40, 41], činidla pro barevný tisk [42], složky barevných kopírovacích inkoustů [43], složky polymerních zpomalovačů hoření [44, 45]), až po rozsáhlé využití v chemii (významné ligandy v koordinační chemii [46, 47, 48], prekursory heterocyklů v organické synthese [49]). V posledních letech se deriváty biguanidu a jinými elektronově bohatými materiály se systémem delokalizovaných  $\pi$ -vazeb („Y-aromaticitou“) zabývá také materiálová chemie, a to zejména kvůli fyzikálním aplikacím (nelineární optika, protonová vodivost [8, 2]).

### **2.3: Vybrané elektronově bohaté base**

#### 2.3.1: Deriváty N-fenylbiguanidu

Vzhledem ke slibným výsledkům studia solí derivátů biguanidu a zejména N-fenylbiguanidu [26] je zapotřebí tuto skupinu látek dále prozkoumat. Nabízí se možnost přípravy derivátů N-fenylbiguanidu a ovlivnění uspořádání elektronů v molekule volbou vhodných substituentů. K tomu účelu se dobře hodí mírná modifikace molekuly base, a to substitucí vodíkového atomu na benzenovém jádře skupinou  $-\text{NO}_2$ , popřípadě  $-\text{CN}$ . Soli takových basí dosud nejsou z hlediska nelineární optiky vůbec prostudovány, ani poznatky o basích samotných nejsou příliš ucelené - nejsou známé dokonce ani rentgenové struktury těchto basí [50].

Literatura uvádí několik možností synthesy substituovaných fenylbiguanidů. Nejrozšířenější je příprava z dikyandiamidu a příslušného anilinu, resp. nitrilu, ve vroucím kyselém vodném prostředí podle Curda a Rose [51] – tak byla popsána příprava všech nitrofenylbiguanidů a *p*-kyanofenylbiguanidu. Dále se objevil popis synthesy v nevodných rozpouštědlech [52], s katalyzátory [36] nebo za použití mikrovlnného záření [53]. Podobná je též příprava těchto látek z chloridů příslušného anilina s dikyanamidem sodným [54].

O *m*-kyanofenylbiguanidu lze nalézt jen sporadické zmínky jako o polymerním materiálu [55]. O možnosti synthesy a jakémkoli použití *o*-kyanofenylbiguanidu se ani důkladnou literární rešerší nepodařilo zjistit nic, ale při reakci *per analogiam* s přípravou

*p*-derivátu dle literatury [51] byl zjištěn vznik chloridu 2,4-diaminoquinazolinia. Tento dusíkatý heterocyklus vzniká namísto *o*-kyanofenylbiguanidu, jak uvádějí již Zerweck a Kunze v patentu [56] z roku 1943. Deriváty 2,4-diaminoquinazolinu mají široké uplatnění v medicíně (antimalarika [57, 58], antibakteriální látky [59]), v biochemii rostlin [60, 61] i v organické synthese [62]. Jakožto dusíkatá elektronově bohatá base se 2,4-diaminoquinazolin dobře hodí k přípravě solí a studiu SHG a proto mu také bude věnována další pozornost v předkládané práci.

### 2.3.2: Guanylyurea

Budeme-li výše zmíněný biguanid považovat za substituční derivát biuretu, v němž byly oba kyslíkové atomy nahrazeny atomy dusíku, a uvážíme-li slibné vlastnosti jeho solí i solí guanidinu, ptajme se, jaký vliv bude mít na výsledné vlastnosti base náhrada pouze jednoho atomu kyslíku v molekule biuretu atomem dusíku. Touto úvahou se dostáváme k molekule guanylmočoviny, jejíž mnohé soli mají rozsáhlé použití (hnojiva s pomalým uvolňováním živných látek [63], palivové články [64], zdroje plynů pro plnění airbagů [65]) a jsou prostudovány z hlediska chemické kinetiky svého vzniku i rozkladu [66, 67], ale z hlediska nelineární optiky dosud studovány nebyly.

Mnohé z běžnějších solí guanylmočoviny (chlorid [68], dihydrogenfosforečnan [69], hydrogenselenitan [70], síran [71]) krystalisují v centrosymetrickém uspořádání, jak bylo potvrzeno rentgenovou strukturní analýsou. Pokud ale k centrosymetrickému uspořádání nedojde, lze očekávat slibné vlastnosti, podobné těm, jež jsou známy u močoviny (planární struktura s delokalizovanými  $\pi$ -elektrony, velmi dobré NLO vlastnosti – močovina se používá jako srovnávací látka pro měření SHG a její účinnost je o řád vyšší než u KDP).

### **2.4 Vybrané kyseliny**

Pro přípravu solí byly zvoleny anorganické i organické kyseliny. Z anorganických to jmenovitě byly kyselina dusičná (symetrický malý anion s velmi omezenou možností stechiometrie solí), kyselina fosforečná a fosforitá (pestitost možných stechiometrií, potenciál k tvorbě většího množství vodíkových vazeb a zajímavých strukturních uspořádání), případně kyselina chlorovodíková (zejména pro pozorování projevů kationtů ve vibračním spektru bez rušivého vlivu projevů aniontů).

Z organických kyselin byla použita L-vinná kyselina, jež kromě necentrosymetrického uspořádání struktury umožňuje také vznik více stechiometrií připravených solí.

## **2.5 Cíl diplomové práce**

Cílem předkládané práce je příprava a studium nových materiálů pro nelineární optiku, tedy základní výzkum v oblasti materiálové chemie. Práce zapadá do širšího rámce studia derivátů guanidinu a příbuzných látek na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty University Karlovy. Navazuje na práci Z. Macháčkové [25] a zejména na nedávno dokončenou disertační práci I. Matulkové [26].

Úlohou této práce je syntéza vybraných derivátů *N*-fenylobiguanidu a jejich solí, příprava solí guanylmočoviny a příprava 2,4-diaminoquinazolinu a jeho solí.

Dalším cílem je studium připravených látek technikami vibrační spektroskopie a charakterisace látek běžnými metodami (elementární analýza, NMR, hmotnostní spektrometrie apod.). Zvláštní pozornost bude věnována vibračním spektrům solí guanylmočoviny - budou interpretována podrobně na základě kvantově-chemických výpočtů, již dříve úspěšně aplikovaných na podobné systémy [26].

V rámci charakterisace připravených materiálů je cílem předkládané práce také získání monokrystalů nových látek pro rentgenovou strukturní analýzu a v neposlední řadě i studium nelineárních optických vlastností vybraných polykrystalických vzorků.

### 3. Experimentální část

#### 3.1: Seznam chemikálií

2 – nitroanilin,  $\geq 98\%$ , Fluka

3 – nitroanilin,  $\geq 98\%$ , Fluka

4 – nitroanilin,  $\geq 98\%$ , Fluka

2 – aminobenzonitril,  $\geq 98\%$ , Fluka

3 – aminobenzonitril,  $\geq 97\%$ , Fluka

4 – aminobenzonitril 98%, Acros Organics

dikyandiamid 98%, Fluka

methanol p.a., Lach-Ner

ethanol - azeotrop s vodou denaturovaný *n*-hexanem, Penta

L-vinná kyselina, krystalická, p.a. ((2R, 3R)-(+)-vinná), Lachema

kyselina fosforitá 97,5 %, čistá, Fluka

kyselina trihydrogenfosforečná  $\geq 85\%$ , p.a., Lachema

kyselina dusičná 65%, p.a., Lachema

kyselina sírová 95-97,5%, p.a., Penta

kyselina chlorovodíková 35%, p.a., Lach-Ner

hydroxid sodný čistý, Lach-Ner

toluen p.a., Lach-Ner

dimethylsulfoxid p.a., Lachema

### **3.2: Metody charakterisace připravených látek**

#### IR spektroskopie

Měření byla provedena na FTIR spektrometru Magna 760 Nicolet (střední infračervená oblast v rozsahu vlnočtů 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 2  $\text{cm}^{-1}$ , Happ-Genzelova apodizace). Vzorke byly měřeny odrazovou technikou DRIFTS v matrici KBr, případně v transmisním uspořádání suspensní technikou (nujol, Fluorolube) mezi okénky z KBr nebo z AgCl. Spektra byla zpracována programy OMNIC 7.1 [72] a WINFIRST 3.57 [84].

#### Ramanova spektroskopie

Měření byla provedena pomocí FT Ramanova modulu Nexus Nicolet, připojeného k FTIR spektrometru Magna 760 (měření v rozsahu vlnočtů 100 - 3700  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 2  $\text{cm}^{-1}$ , excitační laser Nd:YVO<sub>4</sub> s vlnovou délkou  $\lambda = 1064$  nm, Happ-Genzelova apodizace). Spektra byla zpracována programem OMNIC 7.1 [72].

#### Monokrystalová RTG difrakce – rentgenová strukturní analýsa

Měření proběhla na monokrystalovém difraktometru Enraf Nonius Kappa CCD s grafitovým monochromátorem (Mo K <sub>$\alpha$</sub> ;  $\lambda = 0,71073$  Å) a s kryostatem Oxford Cryosystems, při teplotě 150 K nebo za laboratorní teploty (293 K). Data byla změřena a zpracována za použití programů COLLECT [74] a DENZO [75], k řešení struktur byly použity programy SIR 92 [76] a SHELXL 97 [73].

Při řešení struktur byly vodíkové atomy na atomech uhlíku fixovány v geometricky ideální posici pro methylen C-H (0,97 Å) resp. pro fenyl C-H (0,93 Å) s  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Vodíkové atomy na atomech dusíku a kyslíku byly nalezeny na diferenční Fourierově mapě a isotropně upřesněny, anebo byly afixovány a upřesněny s  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{N},\text{O})$ .

#### Prášková RTG difrakce

Práškové difraktogramy polykrystalických vzorků byly změřeny na přístroji URD-6 v Bragg-Brentanově uspořádání (Cu K <sub>$\alpha$</sub> ;  $\lambda = 1,54184$  Å) za laboratorní teploty v rozsahu 10° až 50° 2 $\theta$  s krokem 0,02°. Výsledné záznamy byly porovnány s teoretickým práškovým difraktogramem, simulovaným z monokrystalových difrakčních dat (program Platon [77]).

Měření sloužilo především k porovnání identity připravených polykrystalických látek a vybraného krystalu, jehož struktura byla stanovena rentgenovou strukturní analýsą, aby se

předešlo závěrům o připraveném materiálu na základě nerepresentativního výběru jediného dobře vyvinutého krystalu.

### NMR spektroskopie

Měření proběhlo na přístrojích Varian Unity INOVA 400, jehož pracovní frekvence pro  $^1\text{H}$  je 399,953 MHz a pro  $^{13}\text{C}$  100,583 MHz a Varian Mercury Plus 300, jehož pracovní frekvence pro  $^1\text{H}$  je 300,077 MHz a pro  $^{13}\text{C}$  75,462 MHz. Získané interferogramy byly zpracovány (Fourierova transformace, fázování) v programu MestReC [78].

Referencování  $^1\text{H}$  NMR spekter vychází ze zbytkového signálu rozpouštědla DMSO - 2,50 ppm.

### Elementární analýza

Stanovení obsahu uhlíku, vodíku a dusíku bylo provedeno na přístroji Perkin Elmer CHNS/O 2400. Stanovení fosforu bylo provedeno UV-VIS titrací po mineralisaci vzorků. Udávané hodnoty jsou vždy průměrem dvou stanovení.

### Teplota tání

Teplota tání byla změřena na přístroji Büchi Melting Point B-540 s krokem 1K za minutu. Přístroj byl kalibrován pomocí dvou standardů (jantarová kyselina, močovina).

### Měření SHG

Jemně rozetřený vzorek byl umístěn na optické lavici ve skleněné kyvetě a ozařován femtosekundovým Ti-safírovým laserem Spectra Physics Tsunami ( $\lambda = 800$  nm, puls 80 fs, opakovací frekvence 82 MHz, výkon 600 mW, integrační doba 30 s). Intenzita SHG signálu při vlnové délce 400 nm byla měřena diodovým plošným detektorem (InstaSpec II., Oriel). Průměrná hodnota účinnosti generování druhé harmonické frekvence byla vypočtena ze tří měření a vztažena na běžně používaný standard KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) nebo močovinu.

U vzorků se zjištěnou významnou účinností SHG bylo dále provedeno měření polykrystalické frakce o velikosti částic 75-120  $\mu\text{m}$ .

### Hmotnostní spektrometrie

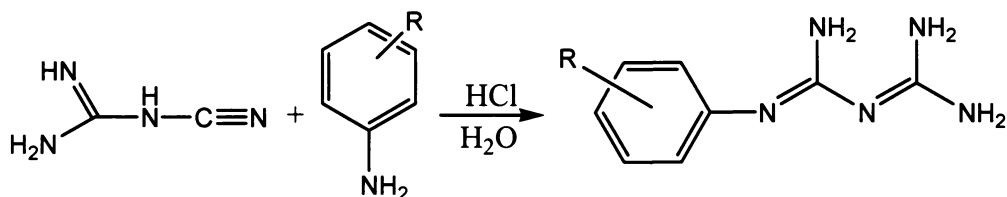
Hmotnostní spektra byla změřena na přístroji Esquire 3000 Bruker technikami ESI (*electrospray ionisation*) – v rozsahu 50-220  $m/z$  - a APPI (*atmospheric pressure photoionisation*) – v rozsahu 50-300  $m/z$ .



### 3.3: Příprava organických basí – derivátů fenylobiguanidu

#### 3.3.1: Příprava *p*-nitrofenylobiguanidu

*p*-nitrofenylobiguanid byl připraven postupem podle Curda a Rose [51], jenž byl následně *per analogiam* použit i při přípravě ostatních derivátů. Schema této reakce je uvedeno na obrázku 1.



Obrázek 1: Reakční schema přípravy derivátů fenylobiguanidu;  $R = p\text{-NO}_2, m\text{-NO}_2, o\text{-NO}_2, p\text{-CN}, m\text{-CN}$

Do destilační baňky bylo předloženo 8,4 g *p*-nitroanilinu. Nitroanilin byl zalit směsí 20 ml vroucí vody a 8,8 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a míchán do rozpuštění. Pak bylo do reakční směsi za stálého míchání přidáno 14 g dikyandiamidu a směs byla 15 minut vařena na vodní lázni pod zpětným chladičem. Následně byla ponechána vychladnout na laboratorní teplotu, přičemž se vylučovala pevná žlutohnědá látka. Po zchladnutí byla reakční směs zředěna 100 ml vody a převedena do 800 ml 8% vodného roztoku NaOH. Ihned se objevila velmi hojná, jemná, dobře se sbalující žlutá sraženina. Ta byla ponechána stát přes noc v lednici, poté byla odsáta (frita S4), vysušena prosáváním vzduchu a dosušena mezi listy filtračního papíru.

K získaným 14 g pevné látky bylo přidáno 150 ml toluenu a směs byla za stálého míchání krátce zahřáta na 50 °C, aby se odstranil výchozí anilin, zatepla v toluenu dobře rozpustný. Odsátá a dobře vysušená pevná fáze byla následně rekrystalisována z ethanolu (rozpuštění zahorka, filtrace roztoku, krystalisace v lednici). Výtěžek zlatavé, jemně šupinkovité organické base činil 10,2 g, tj. 75%, což je podstatně více než uvádí literatura [51]. Produkt – **monohydrát *p*-nitrofenylobiguanidu** - byl charakterisován NMR, hmotnostní spektrometrií a vibrační spektroskopií a byla změřena jeho teplota tání. Dále byl rekrystalisací base z velmi zředěného methanolického roztoku získán monokrystal a byla provedena jeho rentgenová strukturní analýza.

### 3.3.2: Příprava *m* – nitrofenylbiguanidu

*m*-nitrofenylbiguanid byl připraven zcela analogicky s *p*-derivátem, pouze závěrečná rekrytalisace byla provedena z methanolu. Za zmínku stojí vznik rudých jehlicovitých krystalů v methanolickém roztoku, jež teprve následnou manipulací na vzduchu zakrátko nabývají žluté barvy. Červená fáze je tedy patrně solvát s methanolem. Ani při velmi rychlé a opatrné manipulaci se ale nepodařilo změřit infračervená spektra této fáze nebo vybrat a uchovat monokrystal pro rentgenostrukturální analýsu. Po odsátí na fritě (S3) byl již žlutý, jemně krystalický produkt dosušen prosáváním vzduchu. Postupně kvůli nedostatku base proběhly tři přípravy s výtěžky 2,1 g (15%), 2 g (16%), 6 g (44%). (Poslední příprava byla modifikována tím, že látka, poněkud fotocitlivá, byla preparována ve tmě a její setrvávání na vzduchu bylo zkráceno na minimum.)

Produkt - **monohdrát *m*-nitrofenylbiguanidu** - byl charakterisován NMR, hmotnostní spektrometrií a infračervenou i Ramanovou spektroskopií a byla změřena jeho teplota tání. Dále byl rekrytalisací base z velmi zředěného methanolického roztoku získán monokrystal a byla provedena jeho rentgenová strukturální analýsa.

### 3.3.3: Příprava *o* – nitrofenylbiguanidu

*o*-nitrofenylbiguanid byl připraven analogicky s *p*-derivátem. Pro rozpuštění poněkud hůře rozpustného *o*-nitroanilinu ale muselo být přidáno více vody (celkem 40 ml) a pro zachování požadované kyselosti roztoku bylo tedy přidáno i větší množství kyseliny chlorovodíkové (celkem 18 ml). Při promývání toluenem bylo odstraněno mnoho nezreagovaného výchozího nitroanilinu. Závěrečná rekrytalisace byla provedena z methanolu. Výtěžek byl 3,9 g, tj. 29%. Z důvodu nedostatku base a nevysokého výtěžku proběhla další, poněkud modifikovaná příprava. Vycházela z 1,25násobného množství výchozích látek. Doba varu reakční směsi pod zpětným chladičem byla prodloužena na 3 hodiny. Výtěžek byl 5,1 g, tj. opět jen 30%. Produkt - ***o*-nitrofenylbiguanid** - byl charakterisován NMR, hmotnostní spektrometrií, vibrační spektroskopií, byla provedena jeho elementární analýsa a byla změřena jeho teplota tání.

### 3.3.4: Příprava *p* - kyanofenylbiguanidu

Příprava *p*-kyanofenylbiguanidu proběhla také dle Curda a Rose [51] podle výše uvedeného reakčního schématu, na rozdíl od nitroderivátů ale reakční směs nebyla před čistícími operacemi neutralizována roztokem hydroxidu.

3,9 g 4-aminonitrilu a 2,8 g dikyandiamidu bylo předloženo do destilační baňky, zalito směsí 23 ml vroucí vody a 2,9 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 25 minut vařeno na vodní lázni pod zpětným chladičem. Po této době reakční směs, zprvu tmavě hnědá, zcela zbledla, nabyla kašovitě konzistence a mimo dosah míchadla začal krystalizovat bílý produkt. Chladičem bylo proto přidáno 100 ml vody a reakční směs byla ponechána za míchání chladnout. Po vychladnutí byla pevná fáze odsáta na fritě (S3) a rekrystalisována z vody.

Dlouhým stáním v lednici se vyloučily hojné, jemné, průhledné jehlicovité krystaly produktu. Výtěžek byl 6,1 g, tj. 77%. Z důvodu nedostatku base byla příprava zopakována s výtěžkem 3,4 g, tj. 43%. Produkt – **hydrochlorid *p*-kyanofenylbiguanidia** - byl charakterisován NMR, hmotnostní spektrometrií, infračervenou i Ramanovou spektroskopií, byla provedena jeho elementární analýza a byla změřena jeho teplota tání.

### 3.3.5: Příprava *m* – kyanofenylbiguanidu

*m*-kyanofenylbiguanid byl připravován analogicky s *p*-derivátem. Výtěžek první přípravy byl velmi nízký a produkt byl znečištěn výchozí látkou. Druhá syntéza byla proto poněkud modifikována, var pod zpětným chladičem trval 3 hodiny. Získané malé množství produktu, stále hnědavého a znečištěného výchozí látkou, bylo dvakrát rekrystalisováno z minimálního množství vody. Čistota produktu byla průběžně sledována infračervenou spektroskopií a NMR. Vzhledem k velmi nízkému výtěžku a – navzdory dalším čistícím operacím – stále nedostatečné čistotě, způsobené patrně polymerací produktu [55], bylo od další přípravy této base upuštěno a práce se jí dále nezabývá.

### 3.3.6: Pokus o přípravu *o* - kyanofenylbiguanidu – vznik 2,4-diaminoquinazolinu

Dle literatury [56] při syntéze, vedené *per analogiam* s přípravou *p*-kyanofenylbiguanidu, vzniká přednostně 2,4-diaminoquinazolin. Pro ověření tohoto tvrzení byla reakce provedena. Jemné bílé krystaly rekrystalisovaného produktu byly charakterisovány NMR, hmotnostní spektrometrií a infračervenou i Ramanovou spektroskopií. Byla také provedena elementární analýza a byla změřena teplota tání.

Byl získán monokrystal pro rentgenovou strukturní analýzu, jež identifikovala produkt jako **dihydrát chloridu 2,4-diaminoquinazolinia**. Výtěžky dvou postupně provedených příprav byly 3,2 g, tj. 61% a 3,7 g, tj. 72%.

### **3.4: Příprava krystalizačních roztoků**

Krystalizační roztoky byly připraveny rozpuštěním base v minimálním množství vody, případně methanolu nebo ethanolu. Volba rozpouštědla závisela na rozpustnosti basí – nitrofenylbiguanidy byly dostatečně rozpustné toliko v DMSO, pro krystalisace spíše nevhodném, a v alkoholech, zatímco *p*-kyanofenylbiguanid, dikyandiamid a 2,4-diaminoquinazolin se ochotně rozpouštěly ve vodě.

K roztokům basí bylo přidáno určené množství kyseliny ( $c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$ ). Krystalisace probíhaly volným odpařováním rozpouštědla za laboratorní teploty a přístupu vzduchu. Poměry kyseliny a base byly voleny s ohledem na předpokládanou stechiometrii připravovaných solí.

Vzhledem k možnosti krystalisace solí z prostředí s nadbytkem jedné složky, zejména kyseliny, a k - byť dosud neprokázané - možnosti dvojí protonisace fenylobiguanidové base byly všechny krystalizační systémy připraveny v poměrech (3:1) až (1:3).

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1: Charakterisace výchozích basí

#### 4.1.1: *p*-nitrofenylbiguanid

*p*-nitrofenylbiguanid krystalisuje jako monohydrát, ***pnfbg.H<sub>2</sub>O***, v trojklonné krystalografické soustavě v centrosymetrickém uspořádání s prostorovou grupou *P*-1. Základní krystalografické údaje o ***pnfbg.H<sub>2</sub>O*** a detaily upřesňování jeho struktury jsou uvedeny v *tabulce 1*.

*Tabulka 1: Základní krystalografické údaje o ***pnfbg.H<sub>2</sub>O*** a detaily upřesňování jeho struktury*

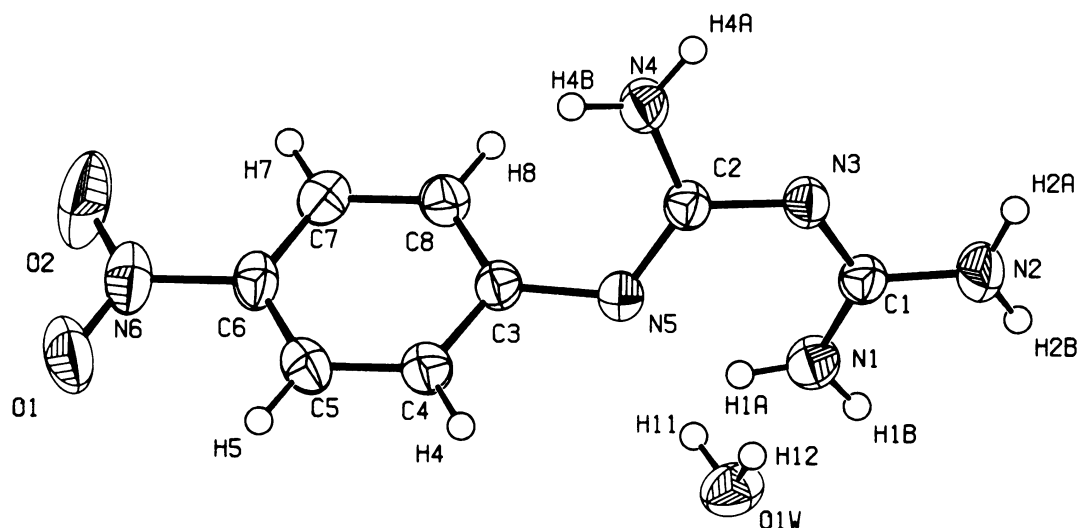
označení látky	<b><i>pnfbg.H<sub>2</sub>O</i></b>
sumární vzorec	<b>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>
molekulová hmotnost	240,24
krystalová soustava	trojklonná
prostorová grupa	<i>P</i> -1
a [Å]	6,8740(2)
b [Å]	7,0820(3)
c [Å]	11,5120(4)
α	88,052(2)°
β	74,856(3)°
γ	89,932(3)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	540,63(3)
počet vzorcových jednotek Z	2
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,476
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,116
F(000)	252
rozměry krystalu [mm]	0,10 x 0,24 x 0,32
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK <sub>α</sub>
skenovací technika	ω a ψ scany k vyplnění Ewaldovy koule
teplota měření [K]	293
rozsah úhlů měření	2,9° - 27,5°
rozsah h, k, l	-8 → 8; -9 → 9; -14 → 14
počet měřených/ nezávislých reflexí; R(int)	7660/ 2446; 0,021
počet pozorovaných reflexí (I > 2σ(I))	2026
R; wR; S	0,0424; 0,1206; 1,08
váhové schema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (aP) <sup>2</sup> + bP] <sup>-1</sup> P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 a = 0,0675, b = 0,0792
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,29; 0,18
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

Nezávislá část struktury ***pnfbg.H<sub>2</sub>O*** - viz *obrázek 2* - obsahuje jednu molekulu *p*-nitrofenylbiguanidu a jednu molekulu vody.

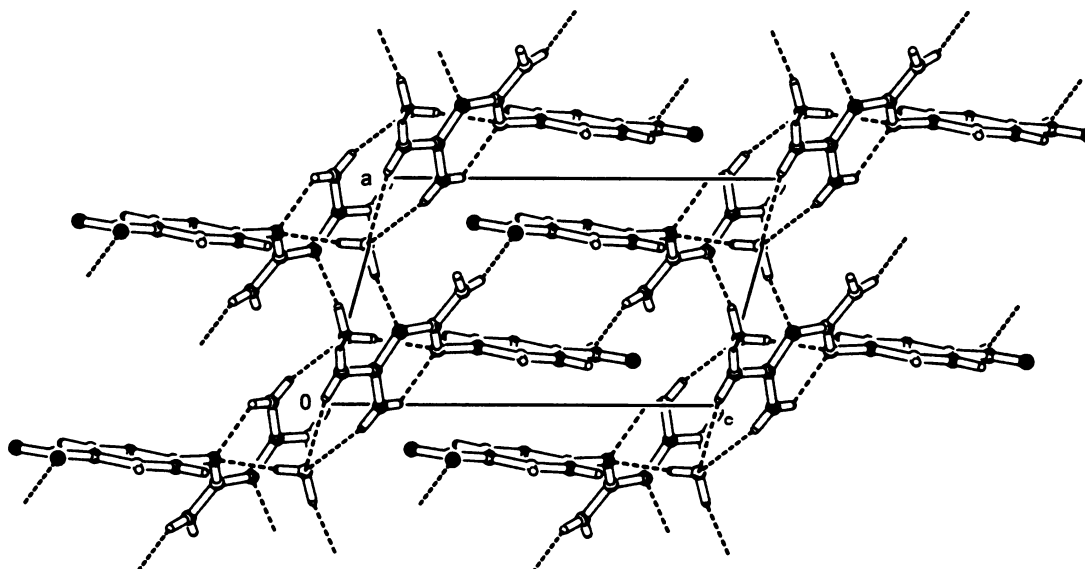
Budeme-li detailněji uvažovat o vzájemné poloze C1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, můžeme říci, že molekula base je v oblasti vazby C<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> uspořádána „trans“. (Tato notace je zavedena pro srovnání struktur basi se strukturami jejich solí, kde převažuje odlišné uspořádání.)

Struktura **pnfbg.H<sub>2</sub>O** je tvořena sítí, v níž se pravidelně střídají molekuly base a molekuly vody. Ke každé molekule base jsou vázány vodíkovými vazbami typu N-H...O (2,835(2) - 3,296(2)Å) čtyři molekuly vody. Aromatická část **pnfbg** je samozřejmě prakticky planární, biguanidová část je díky systému konjugovaných dvojných vazeb rovněž bezmála planární. Tyto části jsou vůči sobě pootočené asi o 50° - velikost torsního úhlu C<sub>2</sub>-N<sub>5</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> je 53°. Popsané uspořádání je dobře patrné na *obrázku 3*.

Vzdálenost N<sub>4</sub>-H<sub>4</sub>B jedné molekuly base a O<sub>1</sub> sousední molekuly odpovídá dosti dlouhé vazbě typu N-H...O (3,147(2)Å). V každé molekule base je také přítomna intramolekulární vodíková vazba N<sub>1</sub>-H<sub>1</sub>A...N<sub>5</sub> o délce 2,695(2)Å, která dále stabilisuje téměř planární uspořádání biguanidové části. Vybrané vazebné délky a úhly jsou uvedeny v *tabulce 2*, parametry vodíkových vazeb v *tabulce 3*.



*Obrázek 2: Nezávislá část **pnfbg.H<sub>2</sub>O** s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)*



Obrázek 3: Pohled na strukturu **pnfbg.H<sub>2</sub>O** ve směru 0 1 0

Tabulka 2: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře **pnfbg.H<sub>2</sub>O**

Vybrané vazebné délky [Å]			
O1-N6	1,232(2)	O2-N6	1,221(2)
N1-C1	1,332(2)	N2-C1	1,334(2)
N3-C2	1,364(2)	N3-C1	1,337(2)
N4-C2	1,358(2)	N5-C2	1,314(2)
N5-C3	1,395(2)	N6-C6	1,450(2)
Vybrané vazebné úhly [°]			
C1-N3-C2	121,6(1)	N5-C3-C4	119,5(1)
C2-N5-C3	121,1(1)	N5-C3-C8	121,9(1)
O1-N6-O2	122,7(1)	O1-N6-C6	118,7(1)
O2-N6-C6	118,6(1)	N6-C6-C5	119,3(1)
N6-C6-C7	119,1(1)	C6-C7-C8	118,7(1)
N1-C1-N2	117,0(1)	N2-C1-N3	116,9(1)
N1-C1-N3	126,1(1)	N3-C2-N5	124,6(1)
N4-C2-N5	122,8(1)	N3-C2-N4	112,6(1)

Tabulka 3: Parametry vodíkových vazeb ve struktuře **pnfbg.H<sub>2</sub>O**

D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N1-H1A...N5	0,85(2)	2,07(2)	2,695(2)	130(2)
N1-H1B...O1W <sup>i</sup>	0,83(2)	2,56(2)	3,296(2)	149(1)
N2-H2A...O1W <sup>ii</sup>	0,89(2)	2,25(2)	3,019(2)	144(2)
N2-H2B...O1W <sup>i</sup>	0,89(2)	2,24(2)	3,097(2)	163(2)
N4-H4B...O1 <sup>iii</sup>	0,88(2)	2,30(2)	3,147(2)	163(2)
O1W-H11...N5	0,84(2)	2,15(2)	2,985(2)	171(2)
O1W-H12...N3 <sup>iv</sup>	0,92(3)	1,93(3)	2,835(2)	167(2)

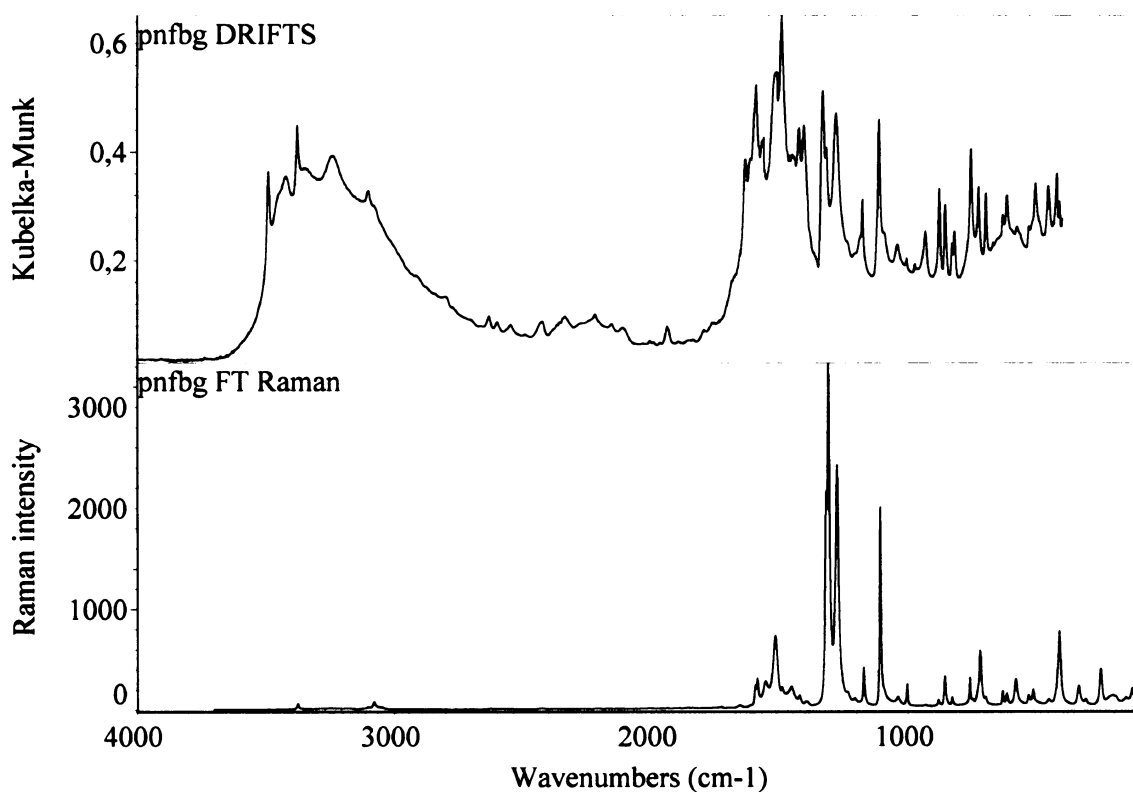
*Poznámka:* Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

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

Dále byl *pnfbg.H<sub>2</sub>O* charakterisován NMR spektroskopií a hmotnostní spektrometrií a byla změřena jeho vibrační spektra, jež jsou uvedena na *obrázku 4* a s popisem nalezených pásů v *elektronické příloze 8.1.1*. Jeho teplota tání byla 171°C.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (*dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>*): 122,383 (C4,C8); 125,011 (C5,C7); 138,988 (C6); 158,785 (C3); 159,204 (C1); 159,592 (C2); <sup>1</sup>H NMR (*dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>*): 5,69 brs, 2H (NH<sub>2</sub>); 6,86 brs, 4H (2xNH<sub>2</sub>); 6,93-7,00 m, 2H (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8,01-8,05 m, 2H (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Popis NMR spekter byl proveden *per analogiam* s popisem *o*-nitrofenylbiguanidu.

MS (*ESI*, 70eV, *m/z* (rel. intensita)): 223,0(100) [MH<sup>+</sup>]; 205,9(1,7) [M<sup>+</sup>-O]; 167,1(0,8); 161,0(8,3); MS (*APPI*, 70eV, *m/z* (rel. intensita)): 223(100) [MH<sup>+</sup>]; 205,8(0,8) [M<sup>+</sup>-O]; 180,8(3,2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]; 163,8(0,6) [M<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>].



Obrázek 4: FTIR a FT Ramanovo spektrum *pnfbg.H<sub>2</sub>O*



#### 4.1.2: *m*-nitrofenylbiguanid

*m*-nitrofenylbiguanid krystalizuje jako monohydrát, ***mnfbg.H<sub>2</sub>O***, v centrosymetrickém uspořádání v jednoklonné krystalografické soustavě, s bodovou grupou *P2<sub>1</sub>/c*. Základní krystalografické údaje a podrobnosti o provedené rentgenové strukturní analýze uvádí *tabulka 4*.

*Tabulka 4: Základní krystalografické údaje o ***mnfbg.H<sub>2</sub>O*** a detaily upřesňování jeho struktury*

označení látky	<b><i>mnfbg.H<sub>2</sub>O</i></b>
sumární vzorec	<b>C<sub>8</sub> H<sub>12</sub> N<sub>6</sub> O<sub>3</sub></b>
relativní molekulová hmotnost	240,24
krystalografická soustava	jednoklonná
prostorová grupa	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a [Å]	13,6580(3)
b [Å]	7,1560(2)
c [Å]	11,3930(4)
β	103,232(1)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	1083,95(5)
počet vzorcových jednotek Z	4
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,472
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,116
F(000)	504
rozměry krystalu [mm]	0,40 x 0,50 x 0,60
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK <sub>α</sub>
skenovací technika	ω a ψ scany k vyplnění Ewaldovy koule
teplota měření [K]	150
rozsah úhlů θ	1,5° - 27,5°
rozsah h, k, l	-17 → 17; -9 → 9; -14 → 14
počet měřených/nezávislých reflexí; R(int)	12716/ 2477; 0,023
počet pozorovaných reflexí (I > 2σ(I))	2254
počet upřesňovaných parametrů	187
R; wR2; S	0,0342; 0,0955; 1,05
váhové schema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (aP) <sup>2</sup> + bP] <sup>-1</sup> P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 a = 0,0510; b = 0,3478
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,20; 0,23
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

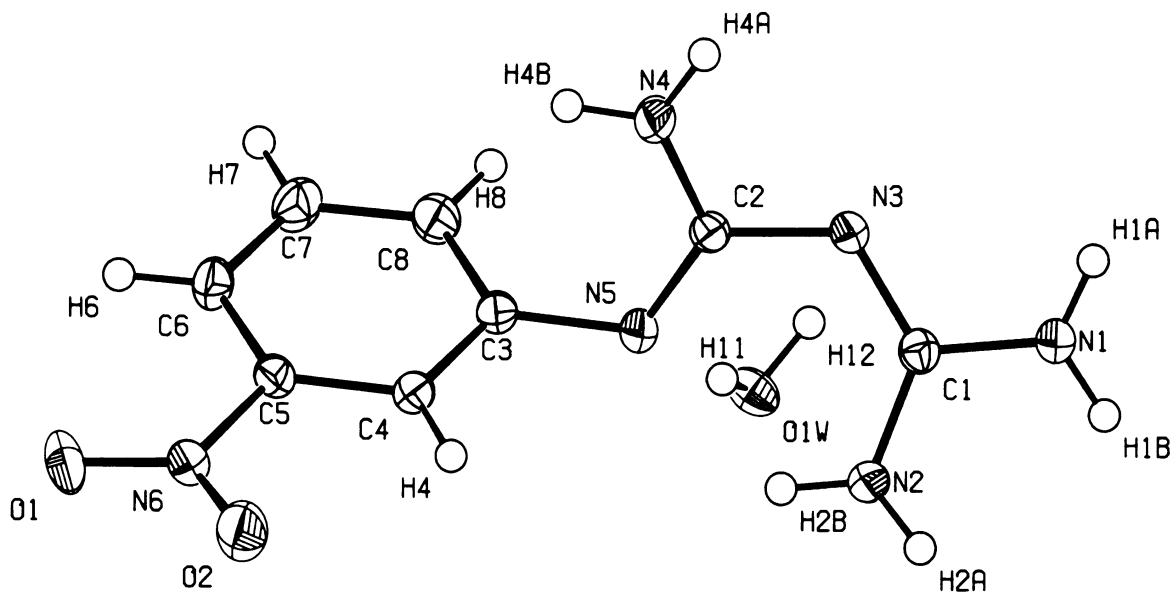
Nezávislá část struktury ***mnfbg.H<sub>2</sub>O*** obsahuje jednu molekulu *m*-nitrofenylbiguanidu a jednu molekulu vody a je znázorněna na *obrázku 5*. Molekula base se skládá z prakticky planární aromatické části a z biguanidové části, která se od planárního uspořádání odchyľuje poněkud více než v případě ***pnfbg*** (velikost torsního úhlu C1-N3-C2-N5 je u ***mnfbg*** 27°, zatímco u ***pnfbg*** činila 18°). Budeme-li přesto uvažovat i o biguanidové části jako o téměř planárním útvaru, můžeme říci, že je vůči aromatické části pootočena o necelých 80°, jak je

patrně zejména na *obrázku 7*. Torsní úhel C2-N4-C3-C8 má velikost 76°, což je podstatně více než u *pnfbg*.

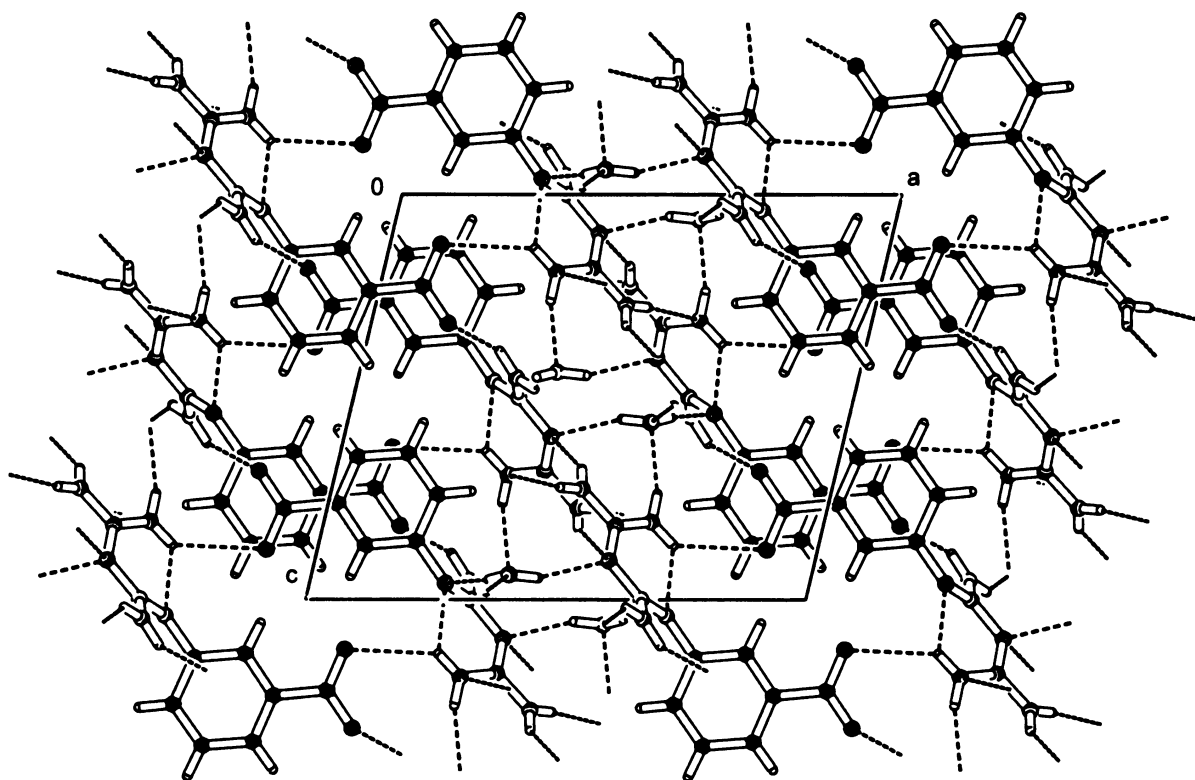
Budeme-li detailněji uvažovat o vzájemné poloze C1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a N4H<sub>2</sub>, můžeme říci, že molekula base je v oblasti vazby C2-N3 uspořádána „trans“.

Ve struktuře *mnfbg.H<sub>2</sub>O* je biguanidová část každé molekuly base spojena vodíkovými vazbami typu N-H...O (2,863(1) – 2,943(1)Å) se čtyřmi molekulami vody. Vzdálenosti dusíkových atomů N2 resp. N3 a N1-H1A resp. N1-H1B aminoskupin biguanidových částí sousedících basí odpovídají dvěma delším vodíkovým vazbám typu N-H...N (3,381(1)Å a 3,156(1)Å). Dále by bylo možno uvažovat o dlouhých vodíkových vazbách typu N-H...O (3,011(1) a 3,267(1)Å), spojujících aminovou skupinu s kyslíkovým atomem nitroskupiny v aromatické části sousední base.

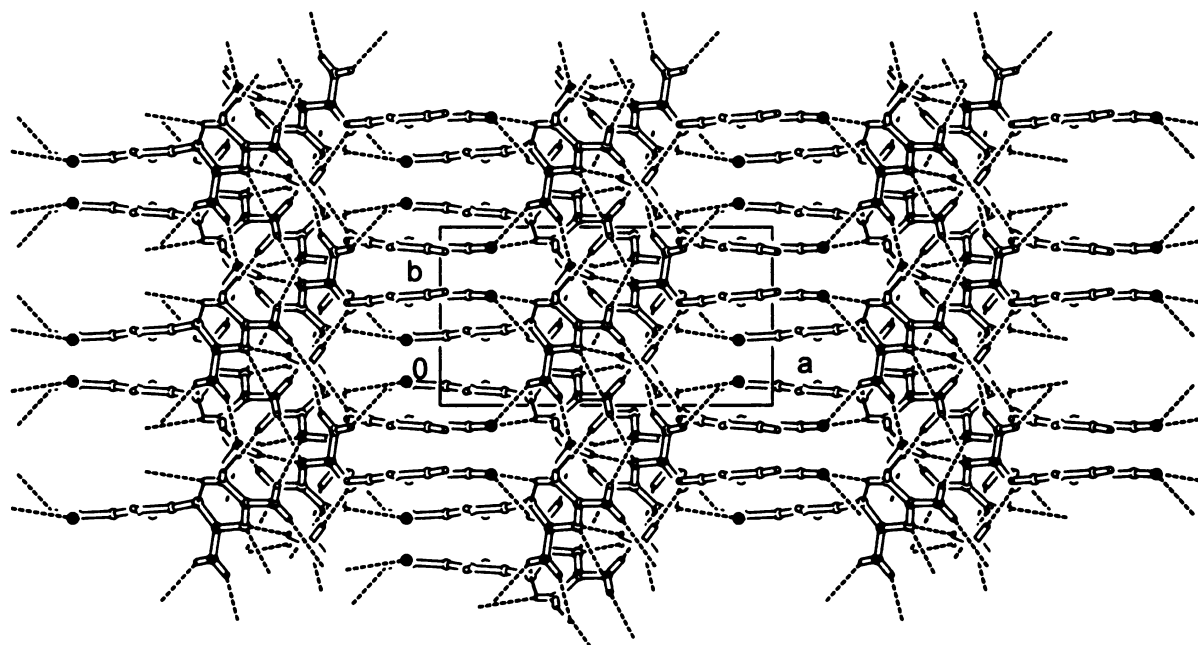
Samotná molekula base je stabilisována intramolekulární vazbou N2-H2B...N5 o délce 2,747(1)Å. Pohledy na strukturu ve dvou navzájem kolmých směrech přináší *obrázky 6 a 7*. Přehled vodíkových vazeb a jejich parametrů podává *tabulka 6*, vybrané vazebné délky a úhly jsou uvedeny v *tabulce 5*.



*Obrázek 5: Nezávislá část struktury mnfbg.H<sub>2</sub>O s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)*



Obrázek 6: Pohled na strukturu  $mnfbg.H_2O$  ve směru  $010$



Obrázek 7: Pohled na strukturu  $mnfbg.H_2O$  ve směru  $001$

Tabulka 5: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře *mnfbg.H<sub>2</sub>O*

Vybrané vazebné délky [Å]			
O1-N6	1,229(1)	O2-N6	1,229(1)
N1-C1	1,349(2)	C3-C4	1,395(2)
N2-C1	1,342(1)	N3-C2	1,383(1)
N3-C1	1,328(1)	N4-C2	1,349(1)
N5-C2	1,306(1)	N5-C3	1,413(1)
N6-C5	1,470(2)		

Vybrané vazebné úhly [°]			
C1-N3-C2	121,32(9)	N5-C3-C4	120,06(9)
C2-N5-C3	117,54(9)	N5-C3-C8	121,3(1)
O1-N6-O2	123,2(1)	O1-N6-C5	118,11(9)
O2-N6-C5	118,70(9)	N6-C5-C6	118,49(9)
N6-C5-C4	118,09(9)	N1-C1-N2	116,25(9)
N2-C1-N3	126,8(1)	N1-C1-N3	117,0(1)
N3-C2-N5	123,49(9)	N4-C2-N5	123,5(1)
N3-C2-N4	113,05(9)		

Tabulka 6: Parametry vodíkových vazeb ve struktuře *mnfbg.H<sub>2</sub>O*

D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N1-H1A...N2 <sup>i</sup>	0,86(2)	2,53(2)	3,381(1)	170(1)
N1-H1B...N3 <sup>ii</sup>	0,88(2)	2,34(2)	3,156(1)	155(1)
N2-H2A...O1W <sup>iii</sup>	0,85(2)	2,11(2)	2,943(1)	164(1)
N2-H2B...N5	0,87(2)	2,13(1)	2,747(1)	128(1)
N2-H2B...O2 <sup>iv</sup>	0,87(2)	2,59(2)	3,267(1)	135(1)
N4-H4A...O1W <sup>v</sup>	0,86(2)	2,13(1)	2,859(1)	142(1)
N4-H4B...O1 <sup>vi</sup>	0,88(2)	2,33(2)	3,011(1)	135(1)
O1W-H11...N5	0,87(2)	2,00(2)	2,863(1)	173(2)
O1W-H12...N3 <sup>vii</sup>	0,87(2)	2,03(2)	2,846(1)	157(2)
C4-H4...O2 <sup>iv</sup>	0,93	2,53	3,309(1)	141

*Poznámka:* Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

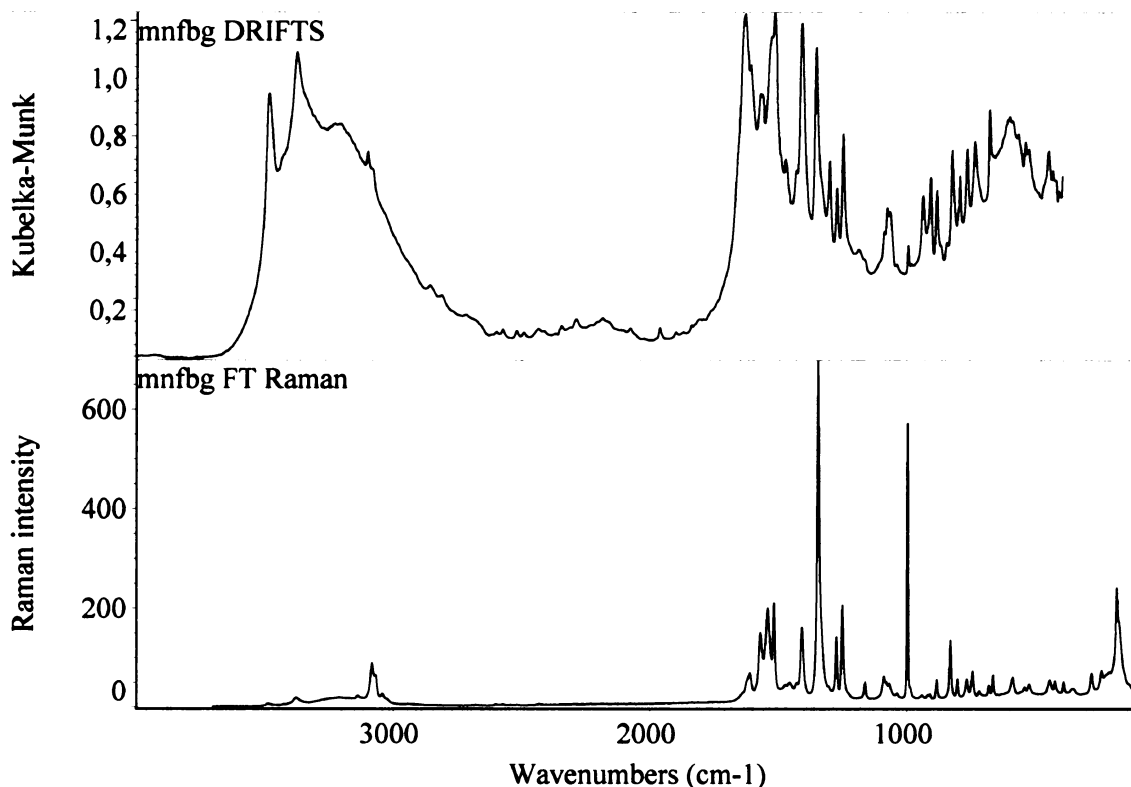
(i) 1-x, 1/2+y, 5/2-z; (ii) 1-x, -1/2+y, 5/2-z; (iii) x, -1/2-y, 1/2+z; (iv) -x, -y, 2-z; (v) x, 1+y, z; (vi) -x, 1/2+y, 3/2-z; (vii) 1-x, -y, 2-z

Dále byl *mnfbg* charakterisován NMR spektroskopii a hmotnostní spektrometrií a byla změřena jeho vibrační spektra, jež jsou uvedena na *obrázku 8* a v *elektronické příloze 8.1.2*. Jeho teplota tání byla 138°C.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (*dms**o-d*<sub>6</sub>): 114,614 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 116,945 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 129,708 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 129,981 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 148,443 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 152,309 (C3); 158,706 (C1); 159,416 (C2). <sup>1</sup>H NMR (*dms**o-d*<sub>6</sub>): 5,37 brs, 2H (NH<sub>2</sub>); 6,833 brs, 4H (2xNH<sub>2</sub>); 7,24-7,25 m, 1H (C8H); 7,42-7,46 m, 1H (C7H); 7,58-

7,60 m, 1H (C4H); 7,65-7,68 m, 1H (C6H). Popis NMR spekter byl proveden *per analogiam* s popisem *o*-nitrofenylbiguanidu.

MS (ESI, 70eV,  $m/z$  (rel. intenzita)): 222,9(100) [MH<sup>+</sup>]; 205,9(1) [M<sup>+</sup>-O]; 181,0(2,2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]; 163,8(0,3) [M<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]; 132,9(0,3).



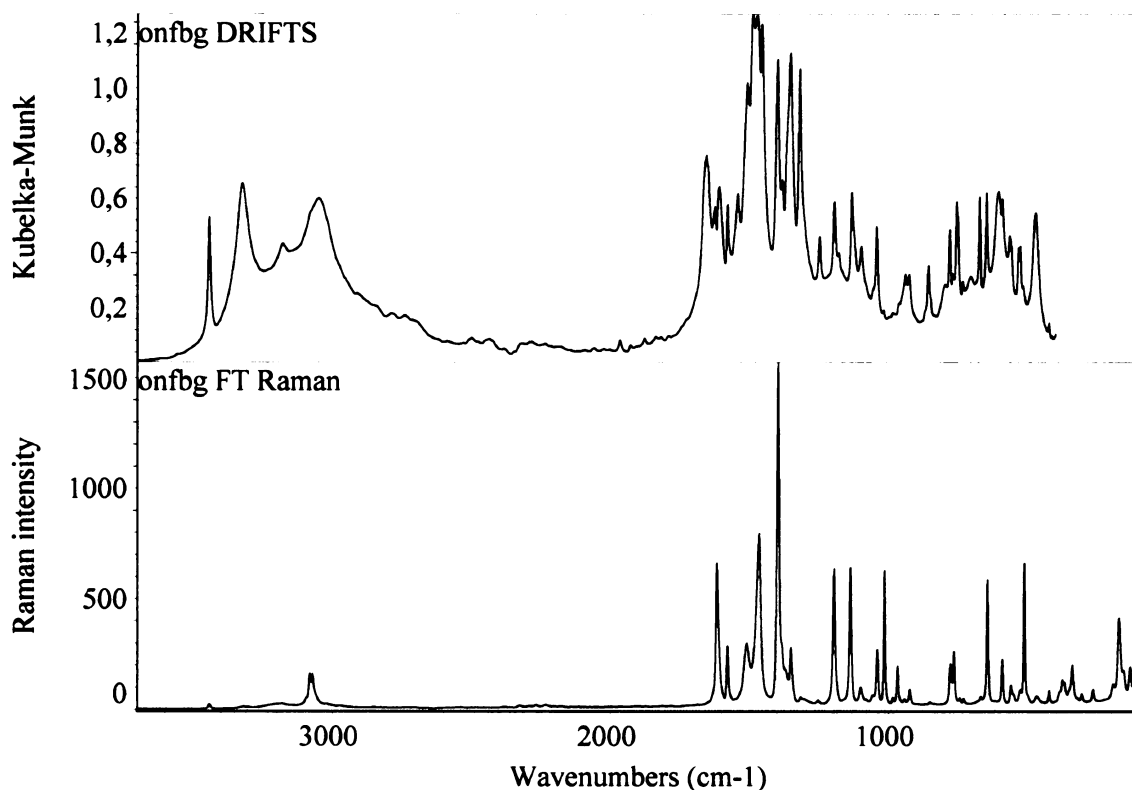
Obrázek 8: FTIR a FT Ramanovo spektrum *mnfbg.H<sub>2</sub>O*

#### 4.1.3: *o*-nitrofenylbiguanid

*o*-nitrofenylbiguanid, *onfbg*, byl připraven ve formě bezvodé base, jak ukazuje elementární analýza: C 44,06% (43,24%), H 3,61% (4,54%), N 36,66% (37,82%). Byl charakterisován NMR spektroskopii a hmotnostní spektrometrií a byla změřena jeho vibrační spektra – obrázek 9. Jeho teplota tání byla 247°C.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (*dms**o*-*d*<sub>6</sub>): 119,621 (C8); 125,120 (C5); 125,939 (C6); 130,139 (C4); 135,109 (C7); 146,471 (C3); 160,515 (C1); 163,209 (C2). <sup>1</sup>H NMR (*dms**o*-*d*<sub>6</sub>): 7,35 brs, 6H (3xNH<sub>2</sub>); 7,37-7,41 m, 1H (C6H); 7,67-7,68 m, 1H (C8H); 7,78-7,82 m, 1H (C7H); 8,17-8,19 m, 1H (C5H). NMR spektra byla interpretována na základě výsledků technik APT, COSY, HMBC a HSQC.

**MS (ESI, 70eV,  $m/z$  (rel. intensita)):** 223,0(100) [ $MH^+$ ]; 205,0(97,2) [ $M^+-OH$ ]; 205,8(1) [ $M^+-O$ ]; 181,0(1,9) [ $M^+-CH_2N_2$ ]; **MS (APPI, 70eV,  $m/z$  (rel. intensita)):** 223(100) [ $MH^+$ ]; 206,0(0,7) [ $M^+-O$ ]; 181,0(2,7) [ $M^+-CH_2N_2$ ]; 164,1(0,2) [ $M^+-N_2O_2$ ].



Obrázek 9: FTIR a FT Ramanovo spektrum *onfbg*

#### 4.1.4: *p*-kyanofenylbiguanid

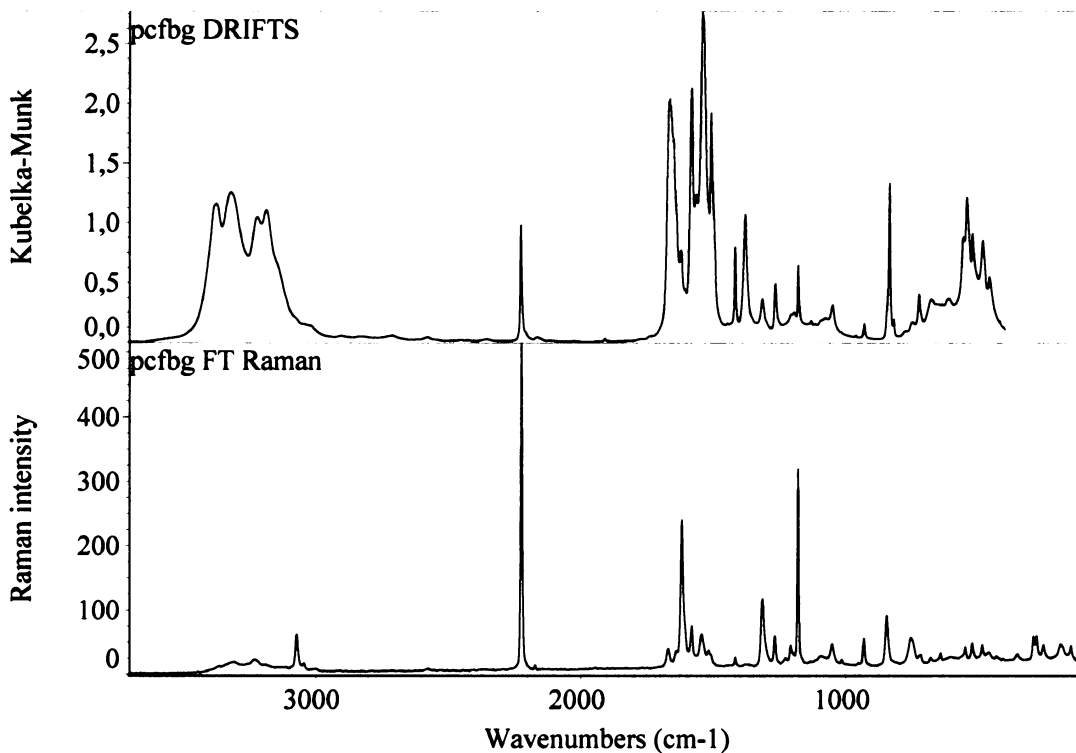
*p*-kyanofenylbiguanid byl připraven ve formě hydrochloridu, *pcfbg.HCl*, jak prokázala elementární analyza: C 46,25% (45,29%), H 4,75% (4,65%), N 35,19% (35,21%). Obsah příslušného množství chloridových aniontů dále potvrdila argentometrická titrace dle Fajanse [79]. Teplota tání *pcfbg.HCl* byla 270°C.

Dále byl *pcfbg.HCl* charakterisován NMR spektroskopií a hmotnostní spektrometrií a byla změřena jeho vibrační spektra – obrázek 10.

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (*dms* $o$ - $d_6$ ): 104,018 (C6); 119,075 (C9); 119,603 (C4,C8); 132,925 (C5,C7); 143,515 (C3); 153,766 (C1); 161,637 (C2).  $^1H$  NMR (*dms* $o$ - $d_6$ ): 7,19 brs, 2H (NH $_2$ ); 7,58 brs, 4H (2xNH $_2$ ); 7,59-7,61 m, 2H (C8H, C4H); 7,73-7,75 m, 2H (C5H, C7H); 10,35, 1H (N5H).

**MS (ESI, 70eV,  $m/z$  (rel. intensita)):** 203(100) [ $MH^+$ ]; 186,0(0,5) [ $M^+-NH_2$ ]; 161,1(1,4) [ $M^+-CHN_2$ ]; 144,2(0,1) [ $M^+-CH_4N_3$ ]; 85,0(0,1); 60,4(1,5); **MS (APPI, 70eV,  $m/z$**

(rel. intenzita): 203(100) [MH<sup>+</sup>]; 186,0(2,3) [M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>]; 161,2(2) [M<sup>+</sup>-CHN<sub>2</sub>]; 143,9(1,8) [M<sup>+</sup>-CH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]; 119(1,5); 60,4(0,8).



Obrázek 10: FTIR a FT Ramanovo spektrum *pcfbg.HCl*

#### 4.1.5: 2,4-diaminoquinazolin

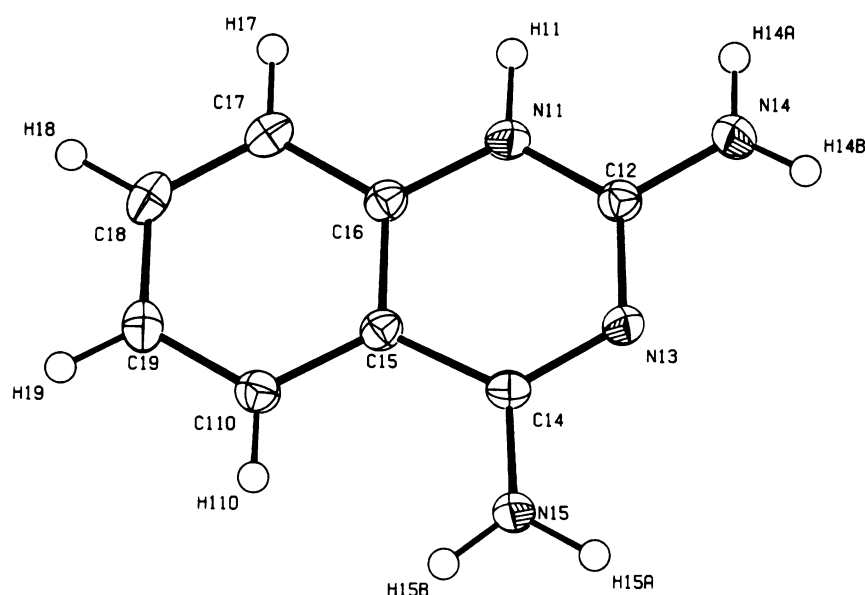
2,4-diaminoquinazolin byl připraven ve formě dvakrát hydratovaného chloridu, *quinCl.2H<sub>2</sub>O*, jak ukázala rentgenová strukturní analýza. Obsah příslušného množství chloridových aniontů v celém objemu připravené base byl potvrzen i argentometrickou titrací dle Fajanse [79].

Dihydrát chloridu 2,4-diaminoquinazolinia krystalizuje v jednodílné krystalografické soustavě v necentrosymetrickém uspořádání s prostorovou grupou *P2<sub>1</sub>*. Základní krystalografické údaje a podrobnosti o rentgenové strukturní analýze *quinCl.2H<sub>2</sub>O* shrnuje tabulka 7.

Nezávislá část *quinCl.2H<sub>2</sub>O* obsahuje dvojici jednou protonovaných 2,4-diaminoquinazoliniových kationtů, dva chloridové anionty a čtyři molekuly vody. Pohled na samotný 2,4-diaminoquinazoliniový kation je uveden na obrázku 11, celá nezávislá část struktury je znázorněna na obrázku 12.

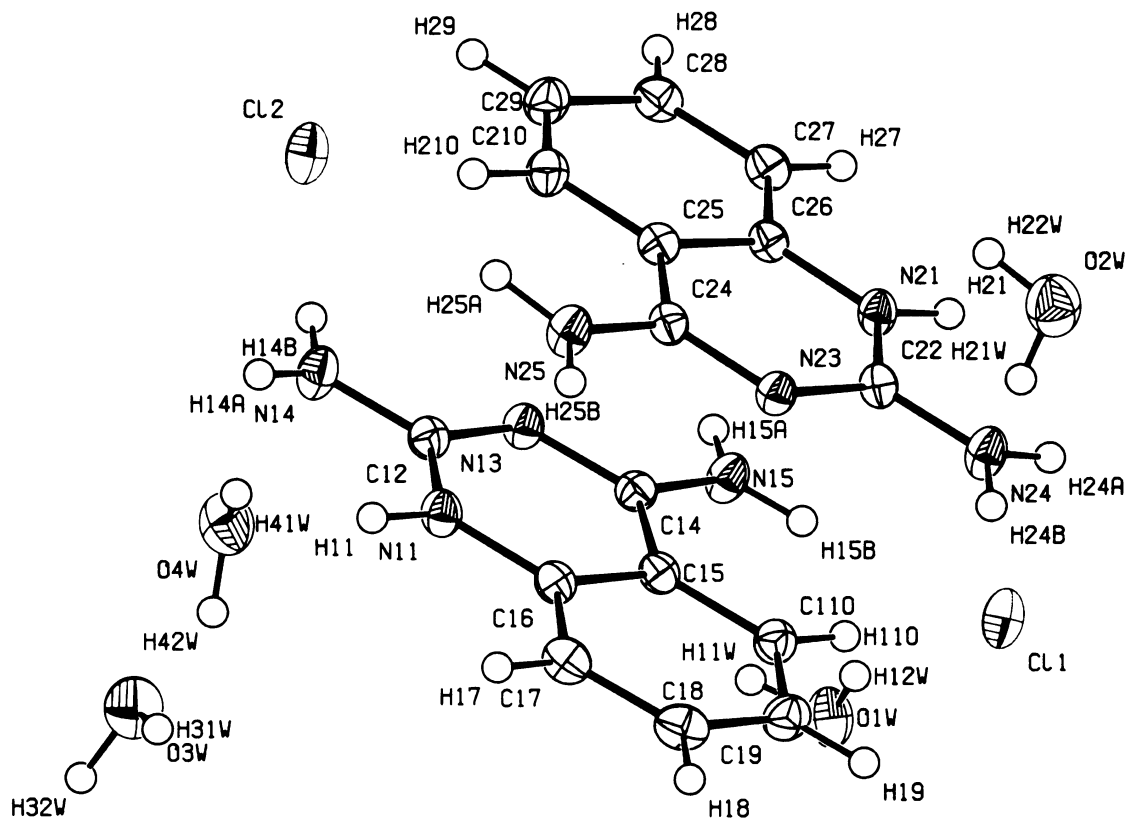
Tabulka 7: Základní krystalografické údaje o **quinCl.2H<sub>2</sub>O** a detaily upřesňování jeho struktury

označení látky	quinCl.2H <sub>2</sub> O
sumární vzorec	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl
relativní molekulová hmotnost	232,67
krystalografická soustava	jednoklonná
prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
a [Å]	7,2120(1)
b [Å]	8,0100(2)
c [Å]	18,6160(5)
β	92,493(1)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	1074,39(4)
počet vzorcových jednotek Z	4
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,439
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,343
F(000)	488
rozměry krystalu[mm]	0,10 x 0,20 x 0,50
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK <sub>α</sub>
skenovací technika	ω a ψ scany k vyplnění Ewaldovy koule
teplota měření[K]	150
rozsah úhlů θ	2,2° → 27,5°
rozsah h, k, l	-9 → 9; -10 → 10; -24 → 24
počet měřených/ nezávislých reflexí; R(int)	18536/ 4925, 0,047
počet pozorovaných reflexí (I > 2σ(I))	4605
počet upřesňovaných parametrů	344
R; wR; S	0,0305; 0,0756; 1,04
váhové schema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (aP) <sup>2</sup> + bP] <sup>-1</sup> P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 a = 0,0391; b = 0,2844
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,20, 0,21
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92



Obrázek 11: 2,4-diaminoquinazoliniový kation





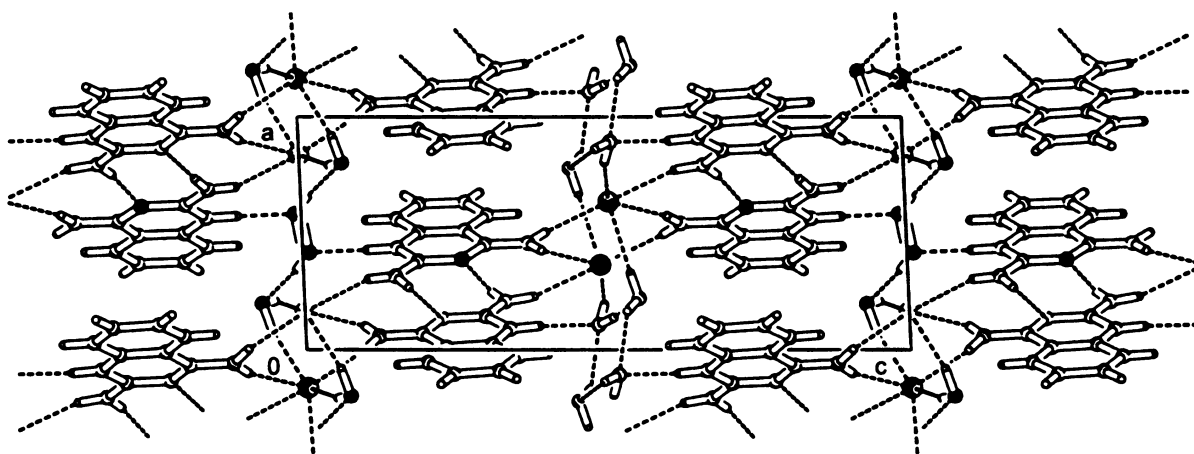
Obrázek 12: Nezávislá část **quinCl.2H<sub>2</sub>O** s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)

Ve struktuře **quinCl.2H<sub>2</sub>O** jsou molekuly vody provázané středně dlouhými vodíkovými vazbami O-H...O (2,748(2) – 2,972(2)Å). Vzdálenosti chloridových aniontů a molekul vody umožňují uvažovat dále i o interakcích typu O-H...Cl (3,108(2) – 3,258(2)Å), takže lze hovořit o vrstvách tvořených molekulami vody a chloridovými anionty, orientovaných rovnoběžně s rovinou *ab*.

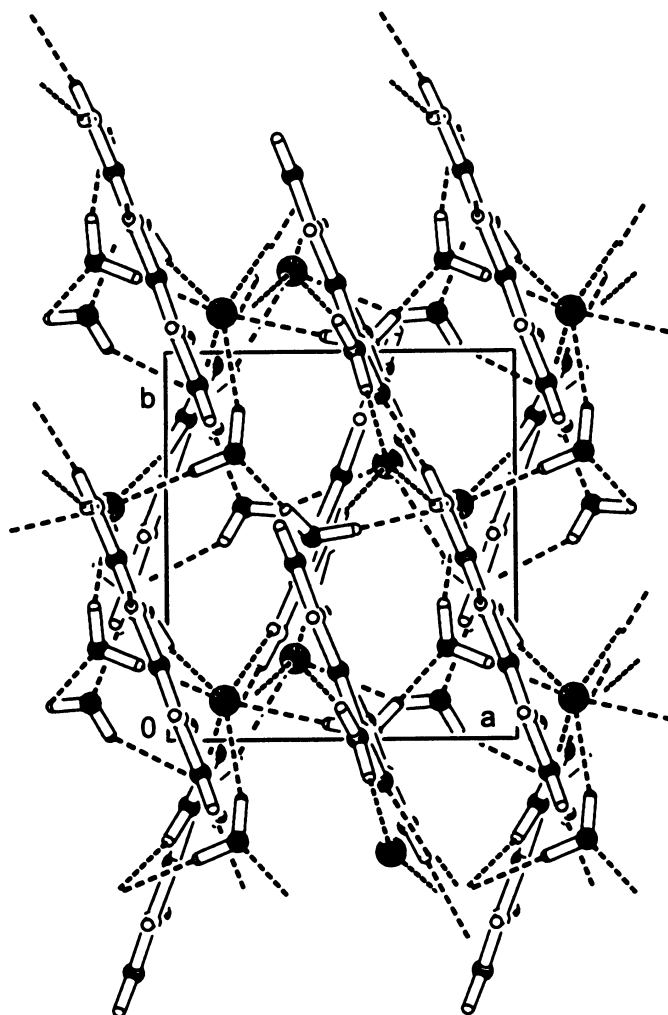
Tyto vrstvy jsou navzájem propojeny prakticky planárními 2,4-diaminoquinazoliniovými kationty (viz obrázek 13). Kationty spojující tytéž vrstvy jsou uspořádány vůči sobě rovnoběžně a spojeny do dvojic vždy dvěma vodíkovými vazbami typu N-H...N (2,966(2) a 3,151(2)Å).

V rámci celé struktury ale vrstvy kationtů nejsou vzájemně rovnoběžné, jak by se mohlo zdát při pohledu ve směru *0 0 1* nebo *0 1 0* (obrázek 13) - jsou vůči sobě orientovány v tupém úhlu (přibližně 140°), jak naznačuje obrázek 14.

Parametry vodíkových vazeb shrnuje *tabulka 9*, vybrané vazebné délky a úhly jsou uvedeny v *tabulce 8*.



Obrázek 13: Pohled na strukturu  $\text{quinCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve směru  $0\ 1\ 0$



Obrázek 14: Pohled na strukturu  $\text{quinCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve směru  $0\ 0\ 1$

Tabulka 8: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře *quinCl.2H<sub>2</sub>O*

Vybrané vazebné délky [Å]			
N11-H11	0,93(3)	C14-C15	1,454(2)
N11-C12	1,337(2)	C15-C110	1,401(2)
N11-C16	1,382(2)	C15-C16	1,403(2)
N13-C14	1,338(2)	C16-C17	1,402(2)
N13-C12	1,345(2)	C17-C18	1,376(2)
N14-C12	1,329(2)	C18-C19	1,400(3)
N15-C14	1,327(2)	C19-C110	1,383(2)

Vybrané vazebné úhly [°]			
C12-N11-C16	121,3(2)	C12-N13-C14	118,3(1)
C14-C15-C110	124,9(2)	C12-N11-H11	119(2)
C14-C15-C16	116,1(1)	C16-N11-H11	120(2)
N11-C16-C15	118,8(1)	C16-C17-C18	119,0(2)
N11-C16-C17	120,4(2)	N13-C14-C15	122,4(4)
N15-C14-C15	120,4(2)		

Tabulka 9: Parametry vodíkových vazeb ve struktuře *quinCl.2H<sub>2</sub>O*

D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N11-H11...O4W	0,93(3)	1,79(3)	2,714(2)	173(2)
O1W-H11W...O2W <sup>i</sup>	0,93(3)	1,83(3)	2,748(2)	174(3)
O1W-H12W...C11	0,82(4)	2,41(4)	3,171(2)	156(3)
N14-H14A...C12 <sup>ii</sup>	0,84(3)	2,64(3)	3,301(2)	137(2)
N14-H14B...N23 <sup>iii</sup>	0,85(2)	2,30(2)	3,151(2)	178(2)
N15-H15A...C11 <sup>i</sup>	0,94(2)	2,43(2)	3,319(2)	159(2)
N15-H15B...C11	0,88(3)	2,39(3)	3,232(2)	161(3)
N21-H21...O1W <sup>iv</sup>	0,90(2)	1,86(2)	2,757(2)	173(2)
O2W-H21W...C11	0,83(3)	2,50(3)	3,258(2)	154(3)
O2W-H22W...O1W <sup>v</sup>	0,86(4)	2,23(4)	2,972(2)	144(3)
N24-H24A...C11 <sup>iv</sup>	0,89(3)	2,44(3)	3,251(2)	153(3)
N24-H24B...N13 <sup>vi</sup>	0,87(2)	2,10(2)	2,966(2)	172(2)
N25-H25A...C12	0,94(3)	2,37(3)	3,273(2)	160(3)
N25-H25B...C12 <sup>vii</sup>	0,83(2)	2,45(2)	3,249(2)	162(2)
O3W-H31W...C12 <sup>viii</sup>	0,95(3)	2,27(3)	3,208(2)	167(2)
O3W-H32W...C12 <sup>ix</sup>	0,94(3)	2,22(3)	3,149(2)	169(2)
O4W-H41W...O3W <sup>x</sup>	0,85(3)	1,90(3)	2,747(2)	173(3)
O4W-H42W...C12 <sup>viii</sup>	0,91(4)	2,20(4)	3,108(2)	172(3)

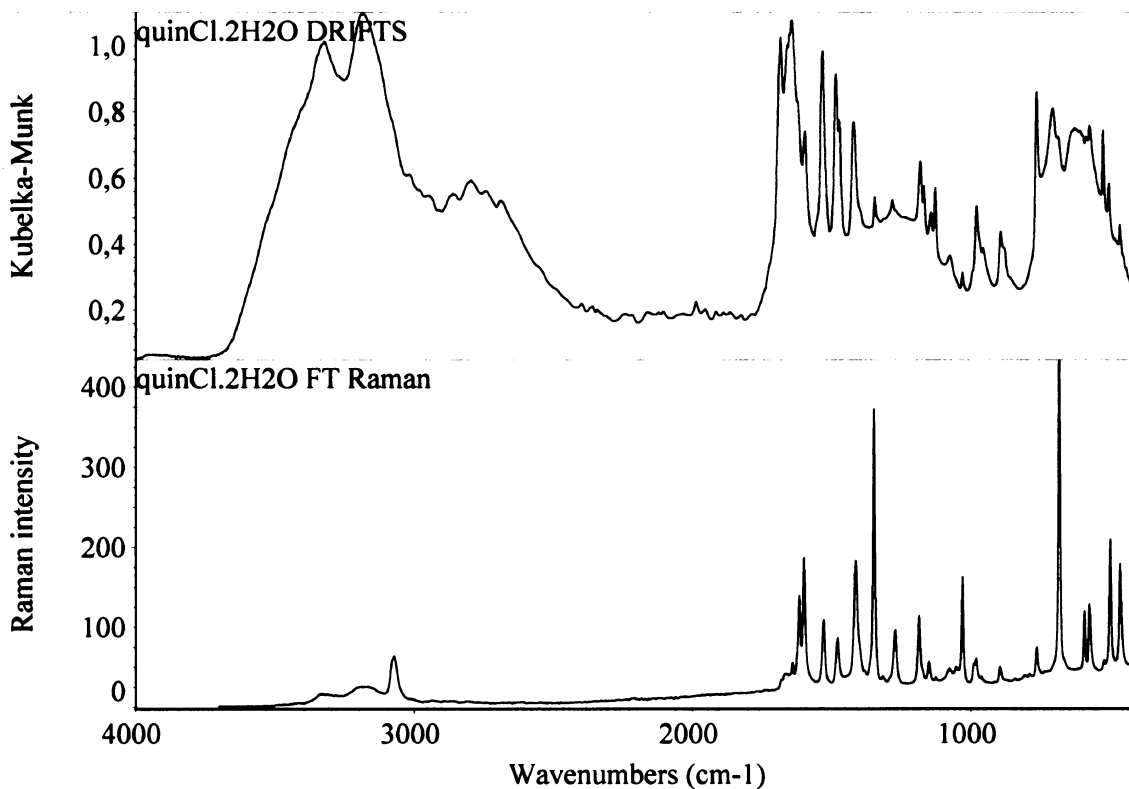
Poznámka: Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

(i) 1-x,1/2+y,1-z; (ii) 2-x,1/2+y,2-z; (iii) x,1+y,z; (iv) 1-x,-1/2+y,1-z; (v) 1+x,y,z; (vi) x,-1+y,z; (vii) 2-x,-1/2+y,2-z; (viii) -1+x,y,z; (ix) 1-x,1/2+y,2-z; (x) 1-x,-1/2+y,2-z

Dále byl **quinCl.2H<sub>2</sub>O** charakterisován NMR, hmotnostní spektrometrií a byla změřena jeho vibrační spektra – *obrázek 15*. Jeho teplota tání byla 312 °C. Totožnost studovaného monokrystalu s celým objemem připravené látky byla potvrzena srovnáním práškového rentgenového difraktogramu se simulovaným difraktogramem, generovaným z monokrystalických strukturních dat v programu Platon [77].

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (*dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>*): 109,195 (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H); 116,538 (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H); 124,064 (C7); 124,919 (C10); 135,273 (C9); 138,951 (C8); 154,694 (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H); 162,966 (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H). <sup>1</sup>H NMR (*dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>*): 7,38-7,42 m, 1H (C9H); 7,46-7,49 m, 1H (C7H); 7,78-7,82 m, 1H (C8H); 7,88 brs, 2H (C4NH<sub>2</sub>); 8,32-8,34 m, 1H (C10H).

MS (*APPI*, *m/z* (relativní intenzita)): 161,1(100) [MH<sup>+</sup>]; 144,1(24); 119,1(2,4); 135,1 (0,4).



*Obrázek 15: FTIR a FT Ramanovo spektrum quinCl.2H<sub>2</sub>O*

## **4.2: Popis připravených solí**

### **4.2.1: Soli *p*-nitrofenylbiguanidia**

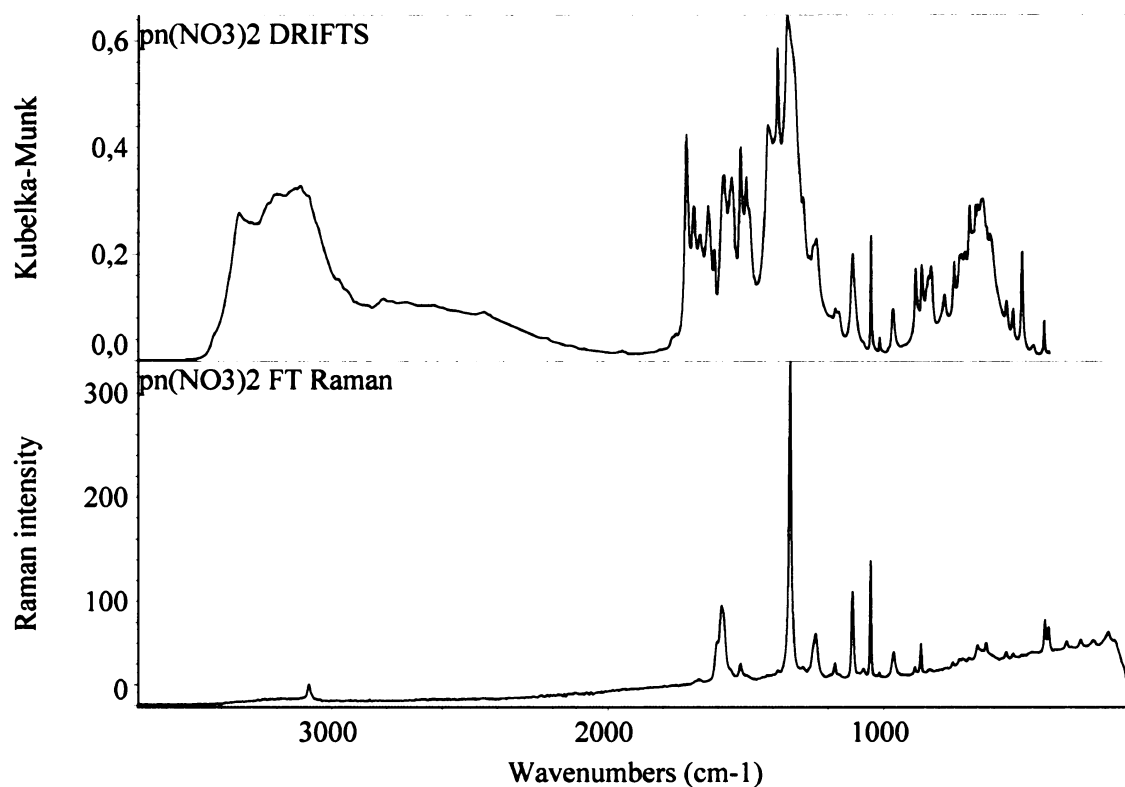
Podářilo se popsat pět solí *p*-nitrofenylbiguanidia, u dvou byla provedena i rentgenová strukturní analýza. Většina solí obsahovala kation *p*-nitrofenylbiguanidia(1+), z velmi kyselých krystalizačních roztoků však ve dvou případech vykristalisovaly soli s kationty *p*-nitrofenylbiguanidia(2+). Podrobnosti o rentgenové strukturní analýze - tabulky souřadnic nevodíkových atomů i atomů vodíku ve strukturách a soubory .cif - jsou uvedeny v *elektronické příloze 8.2*.

Malé obrázky vibračních spekter všech presentovaných látek jsou pro lepší orientaci čtenáře uvedeny přímo v textu, zřetelnější obrázky s vyznačenými vlnočty jednotlivých pásů jsou v *elektronické příloze 8.1*. U jednotlivých solí je uveden stručný popis spektrálních projevů jejich aniontů. Vždy jsou nejprve uvedeny hodnoty vlnočtů v infračerveném spektru a za lomítkem hodnoty vlnočtů týchž vibrací v Ramanově spektru.

#### **dusičnan *p*-nitrofenylbiguanidia(2+) - *pn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>***

Z methanolických krystalizačních roztoků připravených v poměru base : kyselina (1:2) a kyselějších ihned vznikala velmi jemně krystalická nažloutlá fáze, jež byla charakterisována FTIR a Ramanovou spektroskopií – *obrázek 16*. V infračerveném i Ramanově spektru jsou, kromě složitých projevů rozměrného organického kationtu, patrné projevy dusičnanového aniontu: 829w/- ( $\nu_2$ ), 1046m/1046s ( $\nu_1$ ), 1349s/- ( $\nu_3$ ).

Stechiometrie sloučeniny byla potvrzena elementární analýsou: C 27,99% (27,59%), H 3,52% (3,47%), N 31,72% (32,18%).



Obrázek 16: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $pn(NO_3)_2$

#### hydrogenfosforitan *p*-nitrofenylbiguanidia – $pnH_2PO_3$

Světle žlutý hydrogenfosforitan *p*-nitrofenylbiguanidia byl připraven z krystalizačního roztoku base a kyseliny v poměru (1:1) a byl pozorován jeho vznik i z kyselějších roztoků. Na rozdíl od dusičnanů bylo možné zpomalit vylučování pevné fáze přípravou velmi zředěných methanolických krystalizačních roztoků (až 50 ml methanolu na 0,15 g výchozí base) a získat tak srostlice velmi dlouhých, avšak tenkých a křehkých nažloutlých jehlicovitých krystalů (délka až 3 cm). Z těchto krystalů se podařilo vybrat vhodný monokrystal a byla provedena jeho rentgenová strukturní analýza.

Hydrogenfosforitan *p*-nitrofenylbiguanidia(1+) krystalisuje v jednodílné krystalografické soustavě v centrosymetrickém uspořádání s prostorovou grupou  $P2_1/c$ . Základní krystalografické údaje a podrobnosti o upřesňování struktury  $pnH_2PO_3$  shrnuje *tabulka 10*.

Tabulka 10: Základní krystalografické údaje o  $pnH_2PO_3$  a detaily upřesňování jeho struktury

označení látky	$pnH_2PO_3$
sumární vzorec	$C_8 H_{13} N_6 O_5 P$
relativní molekulová hmotnost	304,21
krystalografická soustava	jednoklonná
prostorová grupa	$P2_1/c$
a [Å]	14,7760(6)
b [Å]	4,4270(2)
c [Å]	20,9320(8)
$\beta$	105,166(2)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	1321,5(1)
počet vzorcových jednotek Z	4
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,529
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,239
F(000)	632
rozměry krystalu [mm]	0,05 x 0,08 x 0,45
teplota měření [K]	293
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK $\alpha$
rozsah úhlů $\theta$	2,0° - 27,5°
rozsah h, k, l	-18 → 19; -5 → 4; -26 → 26
počet měřených/ nezávislých reflexí; R(int)	20266/ 3029; 0,065
počet pozorovaných reflexí ( $I > 2\sigma(I)$ )	1989
počet upřesňovaných parametrů	217
R; wR; S	0,0459; 0,1199; 1,04
váhové schema	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $a = 0,0514, b = 0,4795$
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,33, 0,20
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

Nezávislá část  $pnH_2PO_3$  je tvořena jedním kationtem *p*-nitrofenylbiguanidia a hydrogenfosforitanovým aniontem (obrázek 17). Kation vznikl protonisací base na dusíkovém atomu N5. Budeme-li uvažovat o vzájemné poloze C1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a N4H<sub>2</sub>, můžeme říci, že kation této soli je v oblasti vazby C2-N3 uspořádán „cis“, zatímco volná base byla uspořádána „trans“.

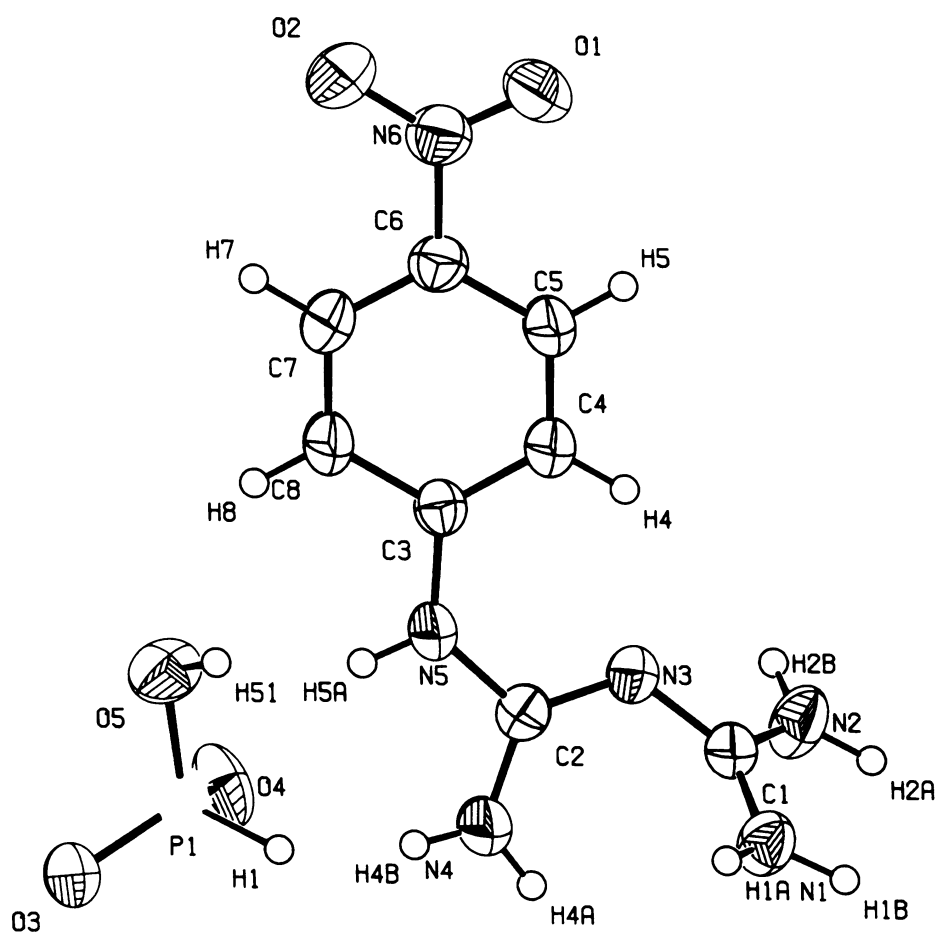
Na rozdíl od molekuly volné base také nejsou v kationtu *p*-nitrofenylbiguanidia(1+) aromatická část a biguanidová část navzájem pootočený. K prakticky planárnímu uspořádání kationtu v oblasti C3 až N3 přispívá intramolekuární vodíková vazba C4-H4...N3 o délce 2,870(3)Å. Biguanidová část kationtu však není celá planární – její vicinální guanyl je vůči zbytku molekuly výrazně pootočen – torsní úhel N2-C1-N3-C2 má velikost 132°.

Ve struktuře  $pnH_2PO_3$  tvoří hydrogenfosforitanové anionty a biguanidové části *p*-nitrofenylbiguanidiových kationtů pomocí společného systému vodíkových vazeb typu N-H...O (2,556(3)- 3,027(3)Å) vrstvy, orientované rovnoběžně s rovinou *bc*. Každý kation

je takto spojen s pěti anionty. Hydrogenfosforitanové anionty jsou navíc vzájemně spojeny jednou vazbou typu O-H...O o délce 2,556(3)Å.

Zmíněné vrstvy jsou navzájem propojeny aromatickými částmi kationtů, tvořícími dvojice spojené vazbou N2-H2B...O1 o délce 2,999(3)Å. Sousedící dvojice jsou vůči sobě orientovány téměř kolmo, jak je vidět na *obrázku 19*. Centrosymetrické uspořádání  $pnH_2PO_3$  je dobře patrné na *obrázku 18*.

Vzdálenost uhlíkových atomů aromatické části jednoho kationtu a kyslíkového atomu nitroskupiny sousedního kationtu, jakož i přítomnost atomu vodíku mezi nimi, umožňují úvahy o interakcích typu C-H...O (3,141(3) a 3,199(3)Å). Přehled vodíkových vazeb podává *tabulka 12*. Vybrané vazebné délky a úhly jsou uvedeny v *tabulce 11*.



*Obrázek 17: Nezávislá část  $pnH_2PO_3$  s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)*



Tabulka 11: Vybrané vazebné délky ve struktuře  $pnH_2PO_3$

Vazebné délky [Å]			
P1-O5	1,556(2)	P1-O3	1,491(2)
P1-O4	1,500(2)	P1-H1	1,32(2)
O1-N6	1,230(3)	O2-N6	1,224(3)
O5-H51	0,84(4)	N1-C1	1,313(3)
N2-C1	1,318(3)	N3-C1	1,358(3)
N3-C2	1,296(3)	N4-C2	1,334(3)
N5-C2	1,374(3)	N5-C3	1,393(3)
N6-C6	1,451(3)		

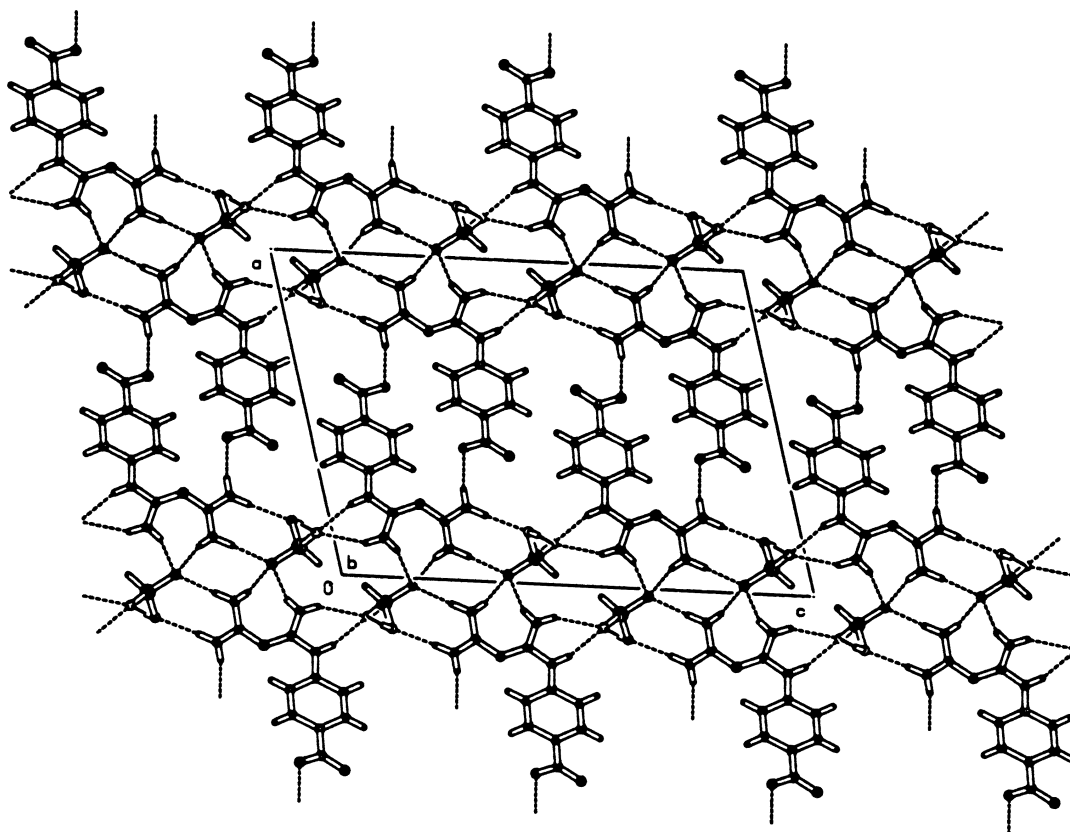
Vazebné úhly [°]			
O3-P1-O5	110,7(1)	N1-C1-N3	123,3(2)
O4-P1-O5	108,8(1)	N2-C1-N3	116,7(2)
O3-P1-O4	115,7(1)	N4-C2-N5	113,6(2)
O5-P1-H1	103(1)	N3-C2-N4	126,1(2)
O3-P1-H1	110(1)	N3-C2-N5	120,2(2)
O4-P1-H1	107(1)	C1-N3-C2	124,0(2)
P1-O5-H51	110(3)	C2-N5-C3	129,6(2)
O1-N6-O2	122,7(2)	O1-N6-C6	118,7(2)
O2-N6-C6	118,6(2)	N1-C1-N2	119,8(2)

Tabulka 12: parametry vodíkových vazeb ve struktuře  $pnH_2PO_3$

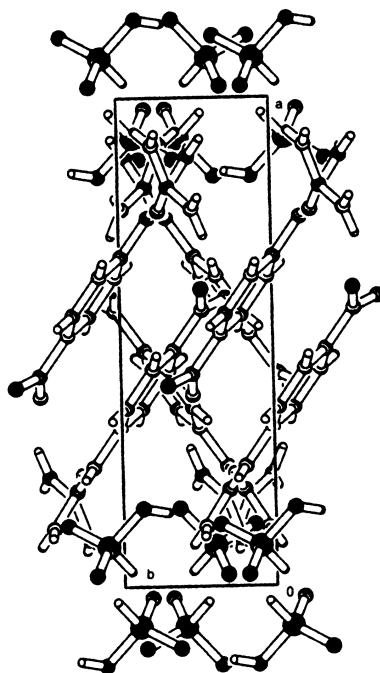
D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N1-H1A...O3 <sup>i</sup>	0,84(3)	2,11(3)	2,933(3)	166(2)
N1-H1B...O3 <sup>ii</sup>	0,94(3)	1,96(3)	2,903(3)	175(2)
N2-H2A...O5 <sup>ii</sup>	0,91(3)	2,11(3)	3,023(3)	177(3)
N2-H2B...O1 <sup>iii</sup>	0,86(3)	2,16(3)	2,999(3)	166(3)
N4-H4A...O3 <sup>iv</sup>	0,86(3)	2,12(3)	2,937(3)	157(2)
N4-H4B...O4	0,82(3)	2,29(3)	3,027(3)	149(3)
N5-H5A...O4	0,85(3)	2,07(3)	2,899(3)	164(2)
O5-H51...O4 <sup>v</sup>	0,84(4)	1,72(4)	2,556(3)	175(3)
C4-H4...N3	0,93	2,28	2,870(3)	121
C4-H4...O1 <sup>vi</sup>	0,93	2,48	3,141(3)	128
C7-H7...O2 <sup>vii</sup>	0,93	2,57	3,199(3)	126

Poznámka: Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

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

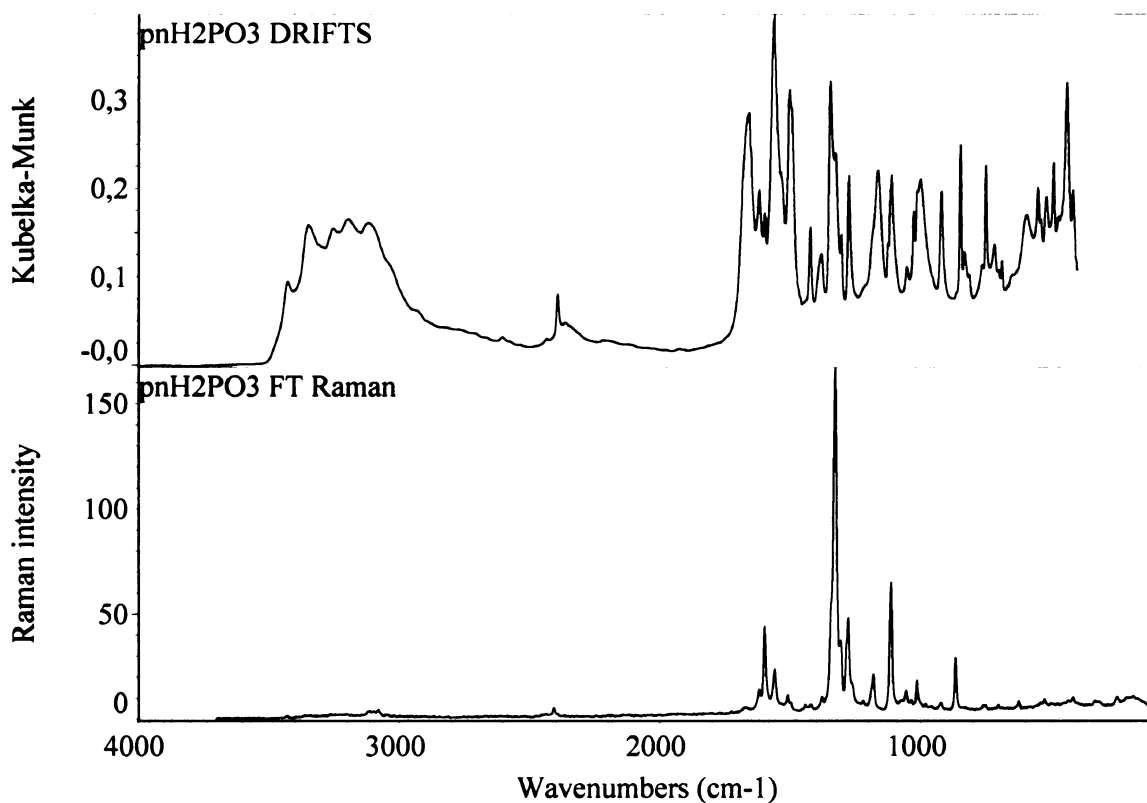


Obrázek 18: Pohled na centrosymetricky uspořádanou strukturu  $pnH_2PO_3$  ve směru  $0\ 1\ 0$  (uvažované vazby C-H...N a C-H...O jsou pro zjednodušení vynechány)



Obrázek 19: Pohled na strukturu  $pnH_2PO_3$  ve směru  $0\ 0\ 1$  (vodíkové vazby byly pro přehlednost vynechány)

Dále byla změřena FTIR a FT Ramanova spektra  $pnH_2PO_3$  – jsou uvedena na obrázku 20.



Obrázek 20: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $pnH_2PO_3$

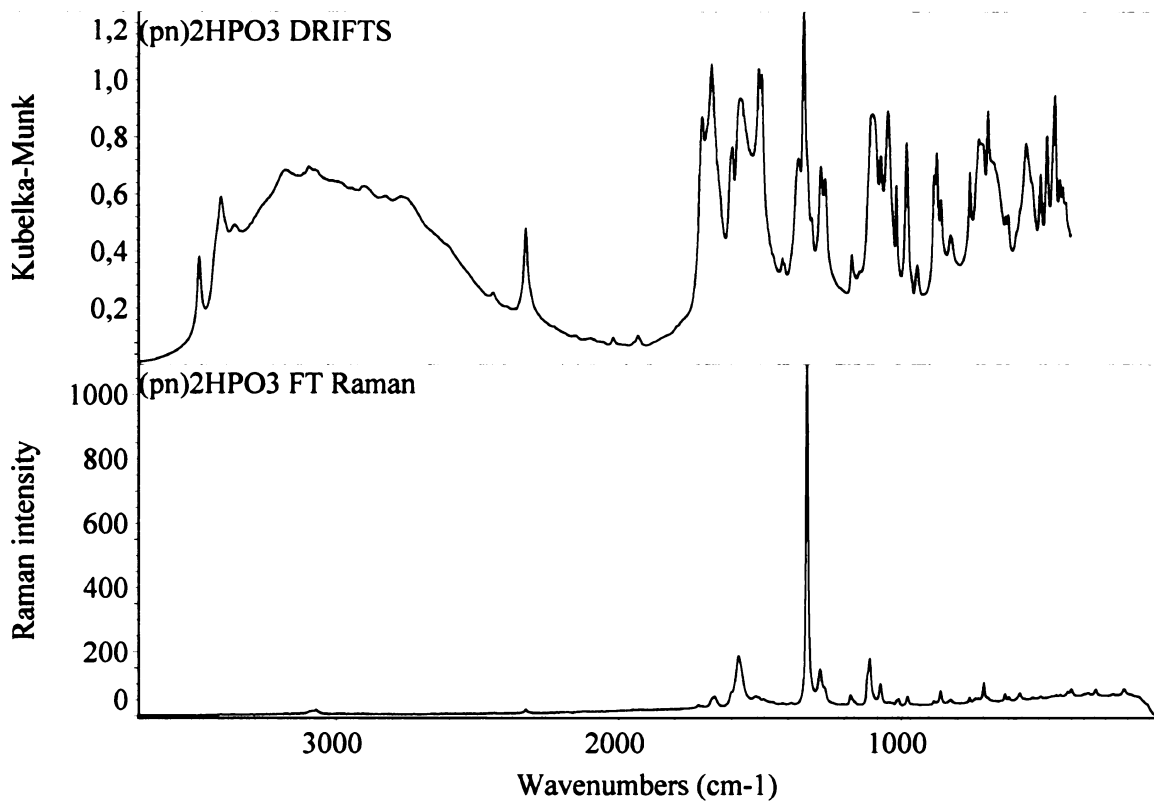
Ve vibračních spektrech  $pnH_2PO_3$  jsou dobře patrné tyto projevy hydrogenfosforitanových aniontů: 440s/437w ( $\delta_s PO_3$ ), 920m/923w ( $\nu PO(H)$ ), 1026w/1035w ( $\nu_s PO_2$ ), 1163m/- ( $\nu_{as} PO_2$ ), 2393m/2407m ( $\nu PH$ ). Dále by bylo možno považovat pásy 1215w/1220w za projevy  $\delta POH$ . Jistý posun pásů  $\nu C-H$  v Ramanových spektrech v oblasti kolem  $3000\text{ cm}^{-1}$  směrem k vyšším vlnočtům oproti volné basi lze považovat za projev vodíkových vazeb v soli, a to vazeb typu C-H...N a C-H...O, popsanych v tabulce 12.

Vzhledem k tomu, že objemné kationty poskytují složité spektrum, nelze však bez použití dalších technik (např. měření spekter soli s deuterovaným aniontem či kationtem) učinit jednoznačné závěry o řadě dalších pásů.

### fosforitan *p*-nitrofenylbiguanidia(1+) - $(pn)_2HPO_3$

Fosforitan *p*-nitrofenylbiguanidia byl připraven z krystalizačního roztoku base a kyseliny v poměru (2:1) jako jemný, světle žlutý prášek. Pevná fáze vznikala i ze zředěných roztoků jako pozvolna se sbalující, jemně polykrystalická sraženina a nepodařilo se získat monokrystal pro rentgenovou strukturní analýsu. Tato sůl byla tedy charakterisována elementární analýsou: C 35,33% (36,51%), H 4,52% (4,40%), N 30,23% (31,93%), P 4,91% (5,88%) a vibrační spektroskopii (IR a Ramanovo spektrum jsou uvedeny na *obrázku 21*).

V infračerveném i Ramanově spektru jsou vedle četných pásů kationtů dobře rozlišitelné tyto pásy fosforitanových aniontů: 439m/437w ( $\delta_s PO_3$ ), 2330w/2329sh ( $\nu PH$ ). Nalezené pásy, jakož i skutečnost, že v oblasti kolem  $920\text{ cm}^{-1}$  nebyl nalezen pás valenční vibrace  $\nu PO(H)$ , jsou v souladu s výsledky elementární analýsy a lze tedy tvrdit, že se jedná o fosforitan,  $(pn)_2HPO_3$ .



Obrázek 21: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $(pn)_2HPO_3$

### fosforečnany *p*-nitrofenylbiguanidia

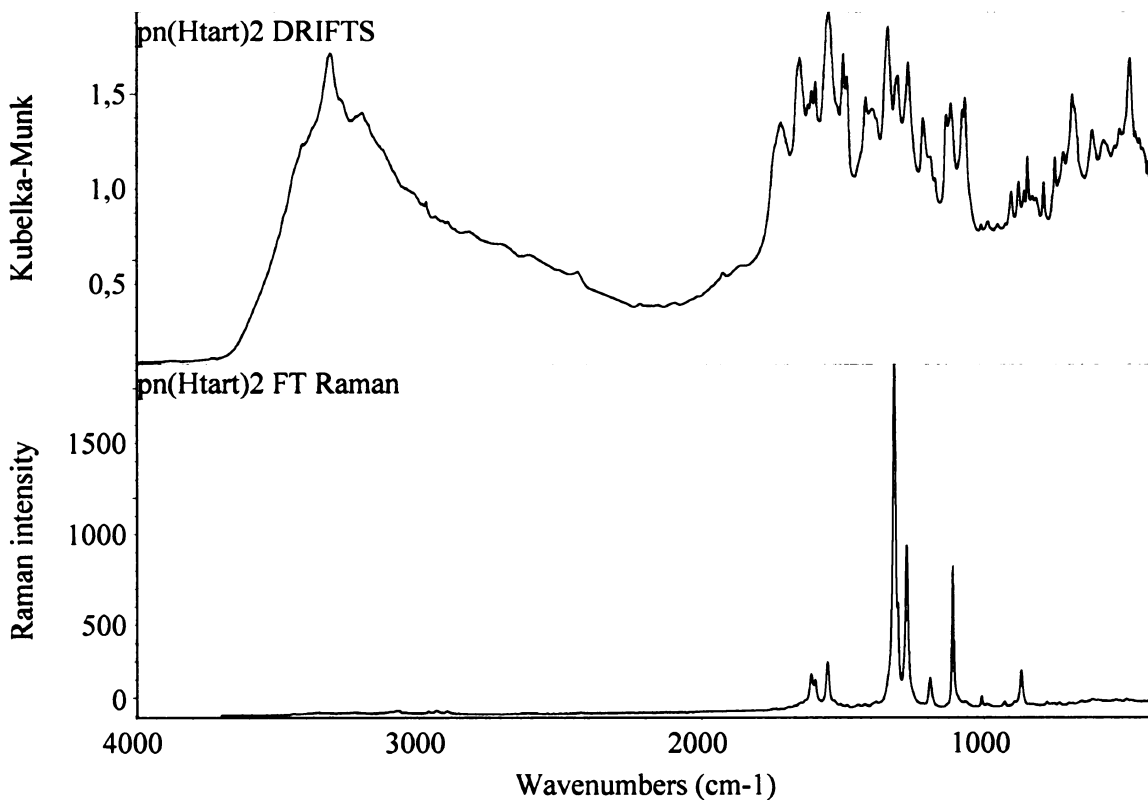
Z krystalizačních roztoků *p*-nitrofenylbiguanidu a kyseliny fosforečné vznikaly v poměrech (3:1) až (1:3) pevné fáze, byly však i makroskopicky nehomogenní. Přestože se

podářilo spektroskopicky odlišit pŕinejmenšim dvě rŕzně, navzřajem vřak znečiřtěné řaze, nepodařilo se separovat a charakterisovat řžděné chemickě individuum.

#### L-hydrogenvřnan *p*-nitrofenylbiguanidia(2+) – *pn(Htart)*<sub>2</sub>

Hydrogenvřnan *p*-nitrofenylbiguanidia(2+) vznikal ve formě velmi jemnřch jasně řlutřch krystalŕ v roztocřch s poměrem base : kyselina (1:2) a kyselejřch. Byla změřena jeho vibrační spektra (viz *obrazek 22*) a byl charakterisovan elementřrni analysou: C 34,85% (36,51%), H 4,70% (4,98%) a N 14,34% (15,96%).

Kromě četnřch pāsŕ pŕisluřejřcřch kationtŕm jsou v infračerveněm a Ramanově spektru dobře patnř pāsŕ aniontŕ, a to 790m/- ( $\delta$  COO) a 1717mb/1736w,1744w ( $\nu$ C=O). Pozorovanř projev valenční vibrace skupiny C=O je charakteristickř pro hydrogenvřnany.



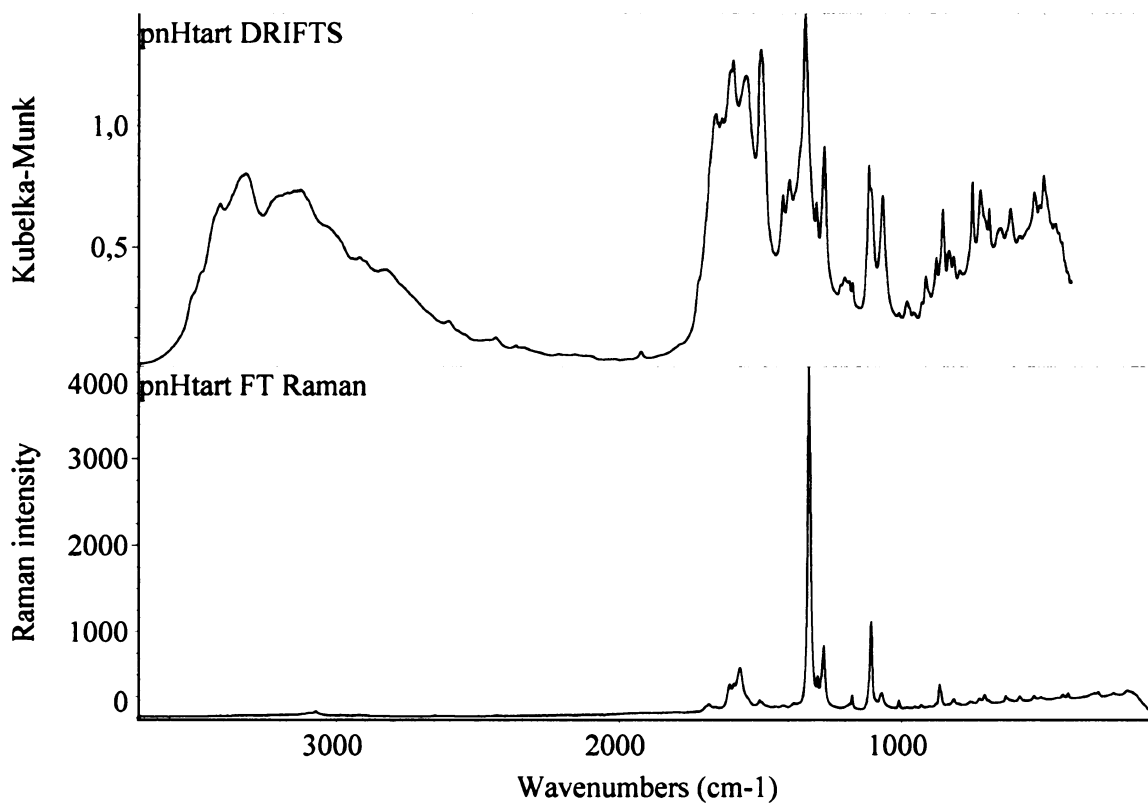
*Obrřzek 22: FTIR a FT Ramanovo spektrum pn(Htart)*<sub>2</sub>

#### L-hydrogenvřnan *p*-nitrofenylbiguanidia (1+) – *pn(Htart)*

Hydrogenvřnan *p*-nitrofenylbiguanidia(1+) krystalisoval ve formě velmi jemnřch řlutřch krystalŕ z roztokŕ v poměru base : kyselina (1:1) i poněkud mēně kyselřch. Byla změřena jeho vibrační spektra (viz *obrazek 23*) a byl charakterisovan elementřrni analysou:

C 39,95% (38,71%), H 4,36% (4,33%), N 27,40% (22,57%). Z vyššího nalezeného obsahu dusíku i uhlíku lze usuzovat na znečištění látky výchozí dusíkatou basí.

V infračerveném a Ramanově spektru byly, kromě četných projevů rozměrných organických kationtů, nalezeny tyto pásy, náležející hydrogenvínanovým aniontům: 795/- ( $\delta\text{COO}$ ), 1717w/- ( $\nu\text{C=O}$ ). Přítomnost pásu valenční vibrace C=O opět potvrzuje, že se jedná o hydrogenvínan.



Obrázek 23: FTIR a FT Ramanovo spektrum *pn(Htart)*

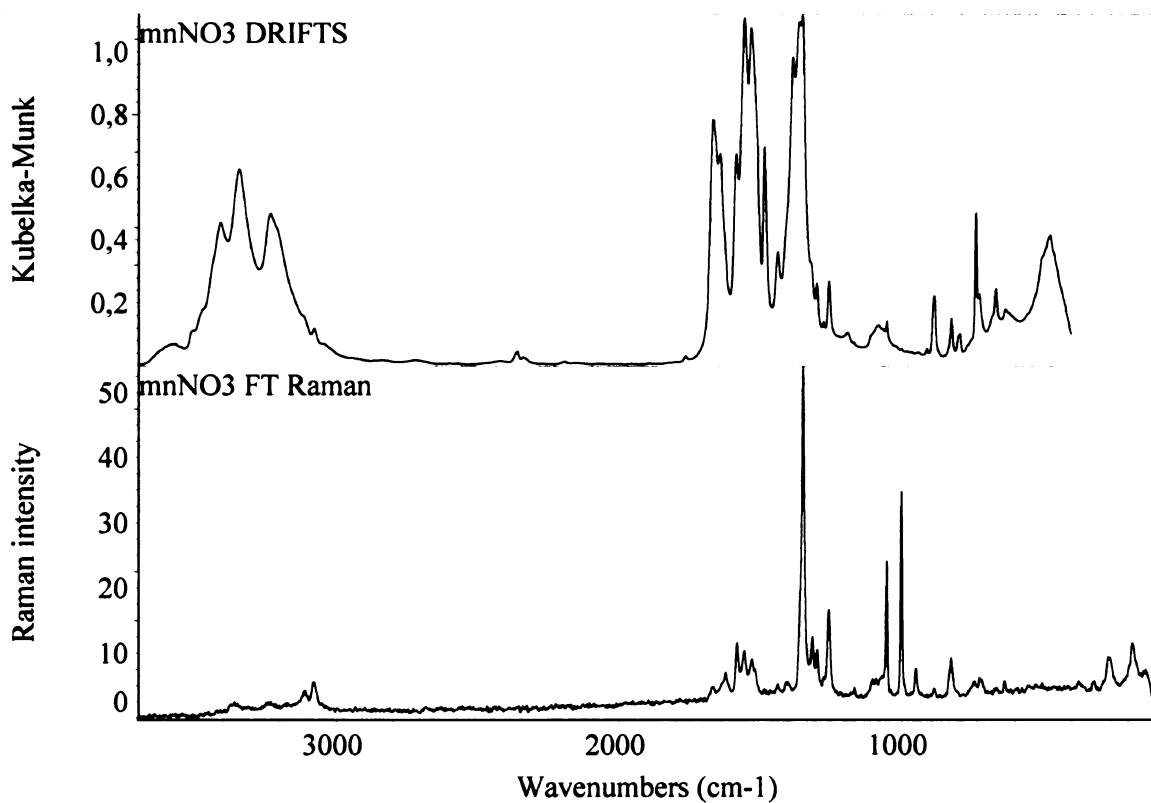
#### 4.2.2: Soli *m*-nitrofenylbiguanidia

Byly připraveny a popsány celkem čtyři soli *m*-nitrofenylbiguanidia, obsahující jednu protonisovaný kation. Podařilo se získat vhodný monokrystal a provést rentgenovou strukturní analýzu jediné soli z této skupiny, hydrogenvínanu. Další údaje o upřesňování struktury (souřadnice atomů, tabulky všech vazebných úhlů a délek i soubor .cif) jsou uvedeny v příloze 8.2. Dále byla změřena vibrační spektra všech solí – vlnočty nalezených pásů jsou vyznačeny přímo v obrázcích v *elektronické příloze 8.1.2*.

### dusičnan *m*-nitrofenylbiguanidia(1+) – *mnNO*<sub>3</sub>

Světle žlutý dusičnan *m*-nitrofenylbiguanidia(1+) vznikl z krystalizačních roztoků s poměrem base : kyselina blízkým (1:1). Vzhledem k tomu, že docházelo spíše ke srážení soli zakrátko po smísení roztoků výchozí base s kyselinou než k pozvolné krystalisaci, byla připravena sůl velmi jemně krystalické až práškovité konsistence. Byla charakterisována elementární analýsou: C 34,01% (35,43%), H 4,07% (4,09%), N 31,92% (30,99%).

Vibrační spektra *mnNO*<sub>3</sub> jsou uvedena na *obrázku 24*. Kromě složitých projevů organických kationtů jsou v infračerveném i Ramanově spektru patrné projevy dusičnanových aniontů: -/716w ( $\nu_4$ ), 823w/- ( $\nu_2$ ), 1050w/1051s ( $\nu_1$ ), 1349s/- ( $\nu_3$ ).

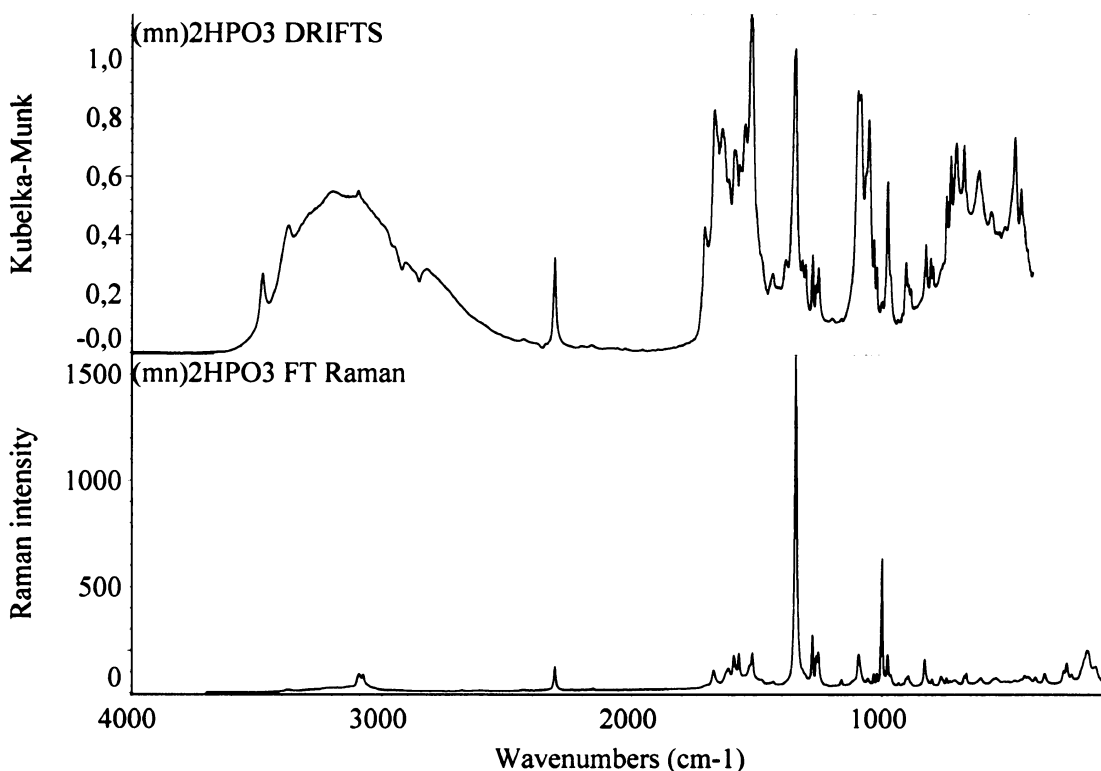


*Obrázek 24: FTIR a FT Ramanovo spektrum *mnNO*<sub>3</sub>*

### fosforitan *m*-nitrofenylbiguanidia - (*mn*)<sub>2</sub>*HPO*<sub>3</sub>

Fosforitan *m*-nitrofenylbiguanidia, žlutý, jemně krystalický prášek, byl izolován z methanolického krystalizačního roztoku výchozí base a kyseliny fosforité (2:1). Byla změřena jeho vibrační spektra - jsou uvedena na *obrázku 25*. Projevy fosforitanových aniontů jsou patrné v infračerveném i Ramanově spektru: 544m/546w ( $\delta_{as}PO_3$ ), 1021m/1020w ( $\delta PH$ ), 1032w/1033w ( $\nu_s PO_2$ ), 2309m/2308m ( $\nu PH$ ).

Předpokládaná stechiometrie byla potvrzena elementární analysou: C 35,47% (36,51%), H 4,53% (4,40%), N 29,38% (31,93%) a P 4,81% (5,88%). Jisté odchylky od vypočtených hodnot lze vzhledem k jejich povaze – zvýšený obsah vodíku, ostatní hodnoty oproti vypočteným poněkud sníženy – považovat za projev přítomnosti vlhkosti ve vzorku.



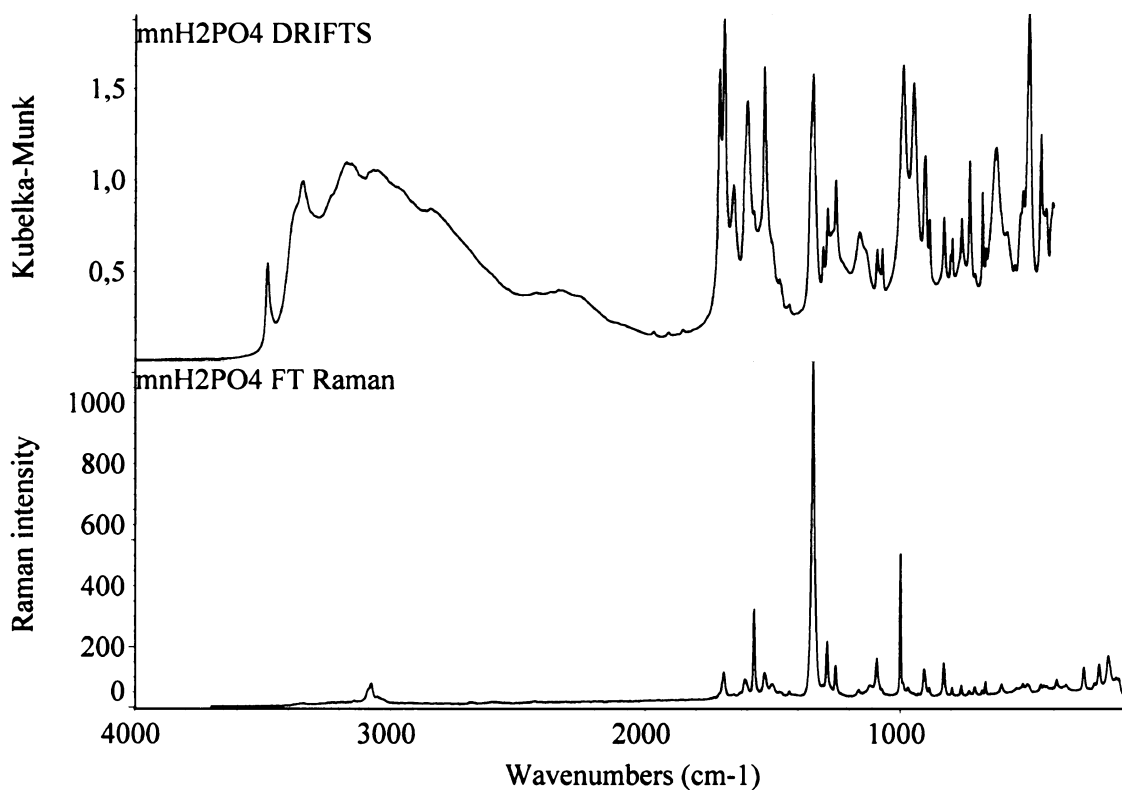
Obrázek 25: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $(mn)_2HPO_3$

#### dihydrogenfosforečnan *m*-nitrofenylbiguanidia – $mnH_2PO_4$

Jemně krystalický nažloutlý dihydrogenfosforečnan *m*-nitrofenylbiguanidia krystalisuje z roztoků výchozí base a kyseliny v poměru (1:1). Jeho vibrační spektra jsou uvedena na obrázku 26. V infračerveném i Ramanově spektru jsou vedle četných pásů organických kationtů dobře patrné tyto projevy kyselých fosforečnanových aniontů: 497s/501w ( $\nu_4PO_4$ ), oblast mezi 950-1040  $cm^{-1}$  ( $\nu_3PO_4$ ).

Z vibračních spekter a z výsledků elementární analysy této soli: C 29,96% (30,10%), H 3,95% (3,79%), N 25,46% (26,33%) a P 9,47% (9,70%) tedy můžeme usuzovat na  $mnH_2PO_4$ .





Obrázek 26: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $mnH_2PO_4$

L-hydrogenvínan *m*-nitrofenylbiguanidia – *mn(Htart)*

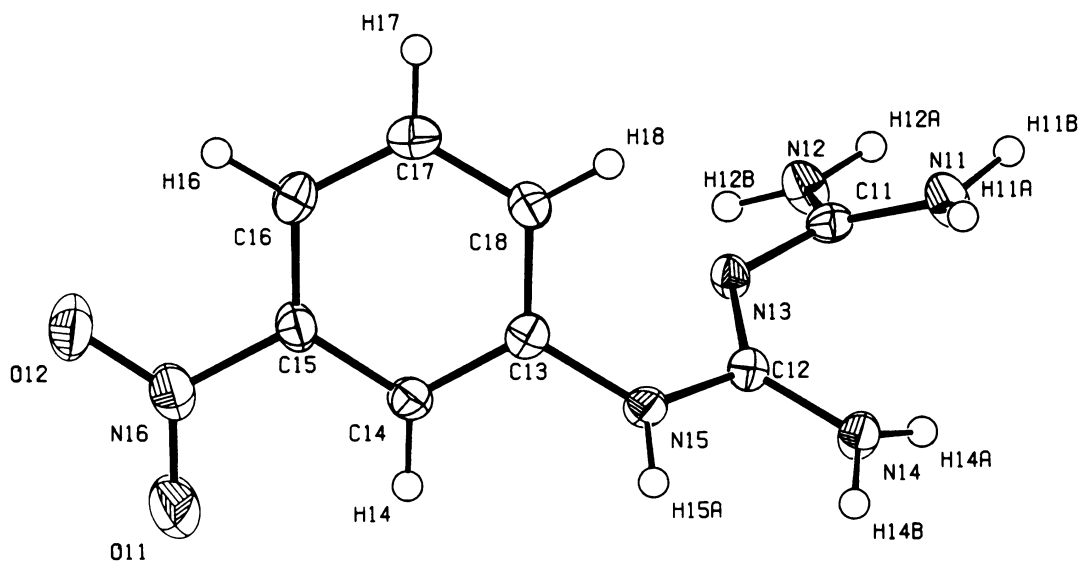
Hydrogenvínan *m*-nitrofenylbiguanidia(1+) ochotně krystalisuje průsvitnými, světle žlutými krystaly v jednoklonné krystalografické soustavě v necentrosymetrickém uspořádání s prostorovou grupou  $P2_1$ . Základní krystalografické údaje a detaily upřesňování struktury této látky jsou uvedeny v *tabulce 13*.

Tabulka 13: Základní krystalografické údaje o **mn(Htart)** a detaily upřesňování jeho struktury

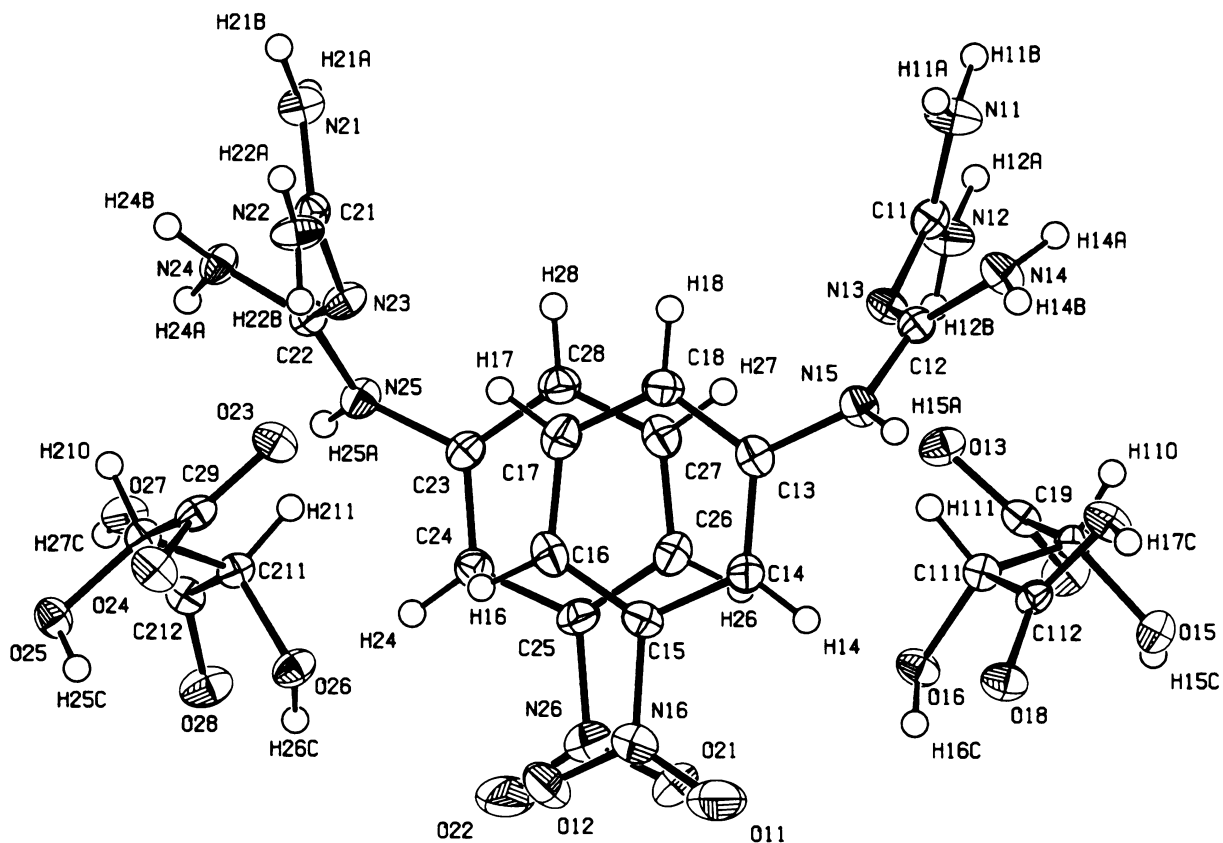
označení látky	mn(Htart)
sumární vzorec	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
relativní molekulová hmotnost	372,31
krystalografická soustava	jednoklonná
prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
a [Å]	7,6150(1)
b [Å]	25,8230(6)
c [Å]	8,8800(2)
β	115,354(1)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	1577,99(6)
počet vzorcových jednotek Z	4
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,567
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,133
F(000)	776
rozměry krystalů [mm]	0,03 x 0,12 x 0,45
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK <sub>α</sub>
skenovací technika	ω a ψ scany k vyplnění Ewaldovy koule
teplota [K]	150
rozsah úhlů θ	1,6° - 26,4°
rozsah h, k, l	-9 → 9; -32 → 32; -11 → 11
počet měřených/ nezávislých reflexí; R(int)	21261/ 6428; 0,040
počet pozorovaných reflexí (I > 2σ(I))	5796
počet upřesňovaných parametrů	550
R; wR2; S	0,0365; 0,0769; 1,08
váhové schema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (aP) <sup>2</sup> + bP] <sup>-1</sup> P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 a = 0,0339; b = 0,3054
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,21; 0,18
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

Nezávislá část **mn(Htart)** sestává ze dvou *m*-nitrofenylbiguanidiových kationtů a dvou hydrogenvínanových aniontů. Samotný kation *m*-nitrofenylbiguanidia znázorňuje *obrázek 27*, celou nezávislou část struktury pak *obrázek 28*.

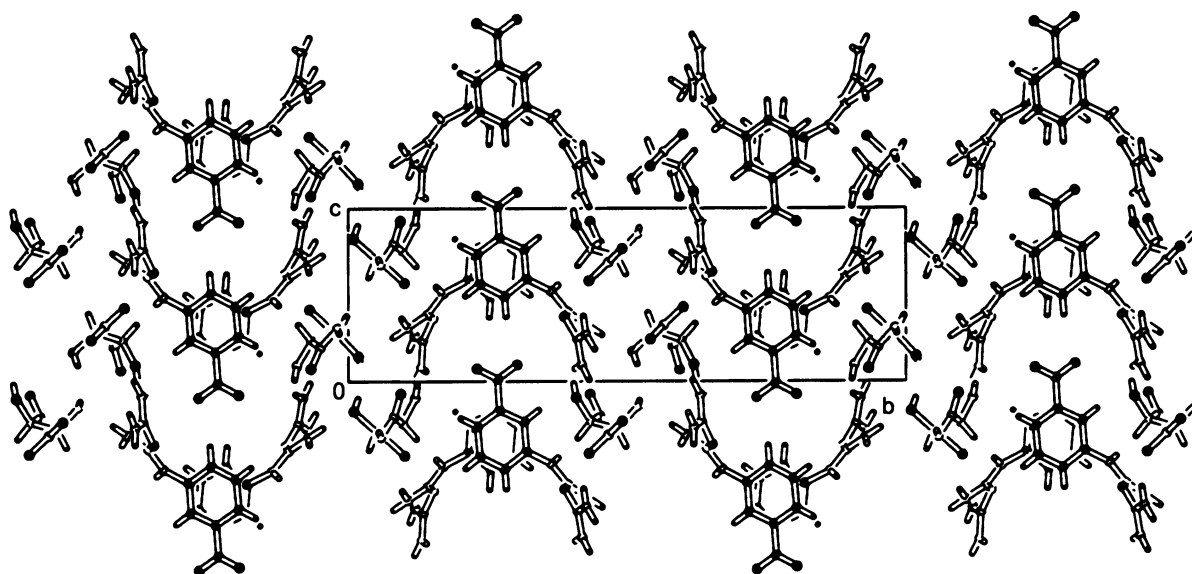
Budeme-li uvažovat o vzájemné poloze C1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a N4H<sub>2</sub> u obou kationtů, můžeme říci, že kationty této soli jsou v oblasti vazby C2-N3 uspořádány „cis“, zatímco volná base byla uspořádána „trans“.



Obrázek 27: kation *m*-nitrofenylbiguanidia protonisovaný na dusíkovém atomu N15 biguanidového skeletu



Obrázek 28: Nezávislá část *mn(Htart)* s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)



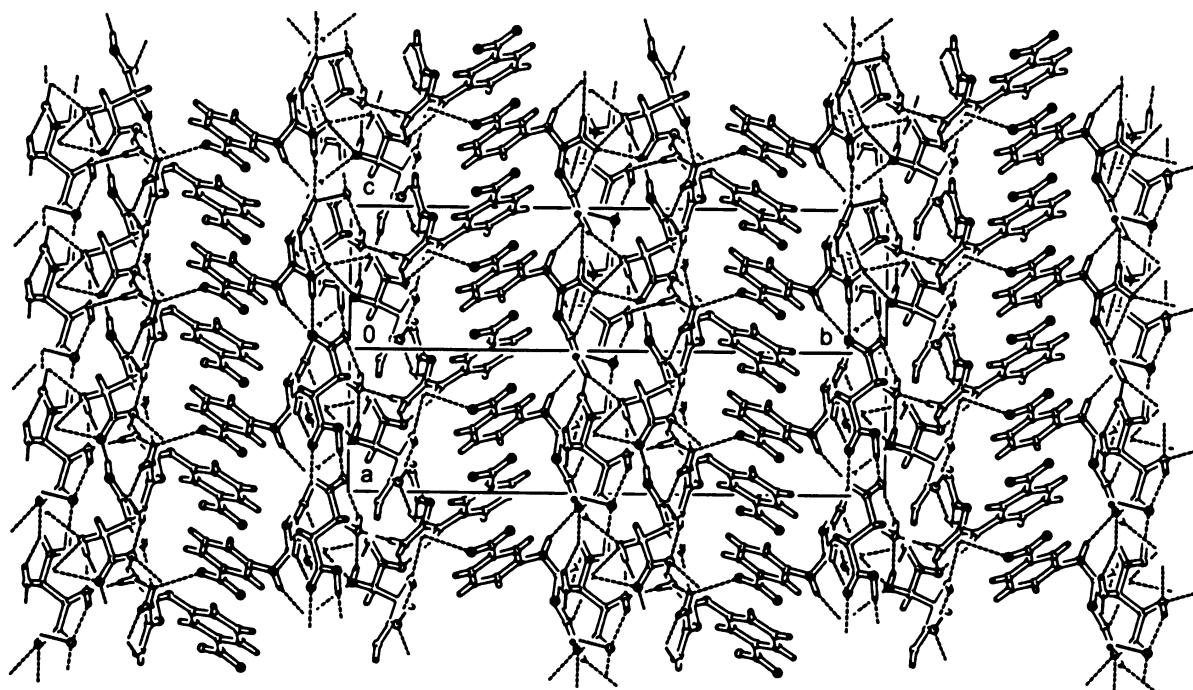
Obrázek 29: Pohled na strukturu **mn(Htart)** ve směru 1 0 0 (vodíkové vazby byly pro přehlednost vynechány)

Za zmínku stojí skutečnost, že struktura obsahuje dva typy uspořádání kationtů, lišící se poněkud v torsních úhlech (maximálně o  $5^\circ$  v analogických úhlech). O všech kationtech lze říci, že jejich nitroskupina leží v téže rovině jako celá aromatická část. Na rozdíl od volné base však není uspořádání biguanidové části nikterak blízké planárnímu. Rovněž vianové anionty se vyskytují ve dvou poněkud odlišných uspořádáních.

Skelet struktury **mn(Htart)** tvoří vrstvy vianových aniontů, hustě pospojovaných vodíkovými vazbami navzájem (O-H...O 2,504(2) - 3,001(2)Å), anebo s biguanidovými částmi *m*-nitrofenylbiguanidiových kationtů (N-H...O 2,877(3) - 3,235(3)Å). Tyto vrstvy jsou orientovány rovnoběžně s rovinou *ac* a navzájem spojeny aromatickými částmi *m*-nitrofenylbiguanidiových kationtů.

Kyslíkový atom nitroskupiny se účastní vodíkové vazby s částí aminové skupiny dalšího kationtu, N21-H21A...O12 o délce 3,107(3)Å, dále je možno uvažovat o vodíkových vazbách typu C-H...O (C28-H28...O12 o délce 3,457(3)Å a C18-H18...O21 o délce 3,427(3)Å). V kationtech se dále vyskytují intramolekulární vodíkové vazby N-H...N délek 2,886(4) - 3,007(4)Å.

Uspořádání struktury soli naznačují obrázky 29 a 30. Vybrané vazebné délky a úhly jsou uvedeny v tabulce 14, přehled parametrů vodíkových vazeb v systému podává tabulka 15.



Obrázek 30: Pohled na strukturu *mn(Htart)* ze směru 1 0 1

Tabulka 14: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře *mn(Htart)*

Vybrané vazebné délky [Å]

O11-N16	1,217(4)	N15-C12	1,356(3)
O12-N16	1,230(4)	N16-C15	1,464(3)
N11-C11	1,331(3)	N12-C11	1,323(4)
N13-C12	1,319(3)	N13-C11	1,345(3)
N14-C12	1,342(3)	N15-C13	1,423(3)

Vybrané vazebné úhly [°]

C11-N13-C12	122,1(2)	C12-N15-C13	124,1(2)
O11-N16-C15	118,4(3)	O11-N16-O12	123,1(3)
O12-N16-C15	118,5(2)	N12-C11-N13	116,5(2)
N11-C11-N12	118,4(2)	N11-C11-N13	125,1(2)
N13-C12-N14	126,1(2)	N13-C12-N15	118,1(2)
N14-C12-N15	115,7(2)	N15-C13-C18	120,2(2)
N15-C13-C14	119,4(2)	N16-C15-C14	117,7(2)
N16-C15-C16	119,1(2)	C21-N23-C22	123,8(2)
C22-N25-C23	123,3(2)	O21-N26-C25	118,8(3)
O21-N26-O22	123,4(3)	O22-N26-C25	117,8(3)
N21-C21-N23	124,6(2)	N21-C21-N22	118,5(2)
N22-C21-N23	116,7(2)	N23-C22-N25	118,1(2)
N23-C22-N24	126,0(2)	N24-C22-N25	115,8(2)
N25-C23-C24	119,2(2)	N26-C25-C26	118,1(2)
N26-C25-C24	118,3(2)	O23-C29-O24	126,0(2)

Tabulka 15: vodíkové vazby ve struktuře *mn(Htart)*

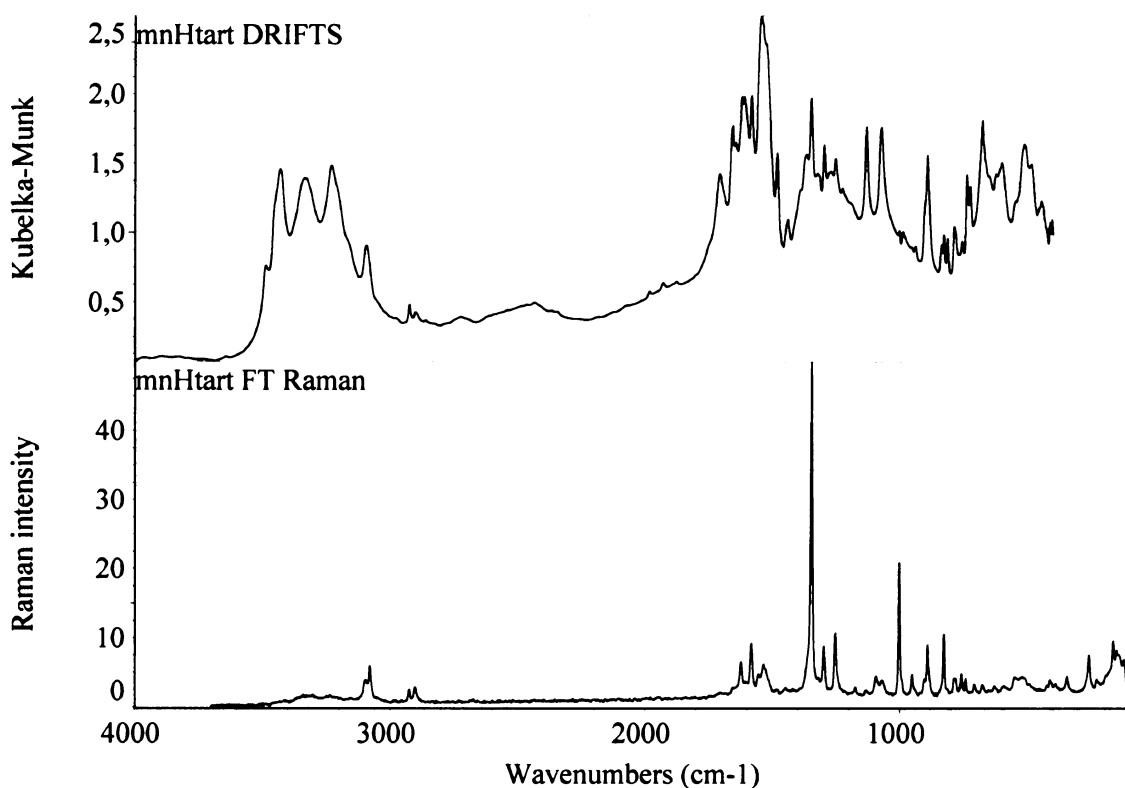
D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N11-H11A...O16 <sup>i</sup>	0,88(4)	2,23(4)	3,007(3)	147(3)
N11-H11A...N14	0,88(4)	2,53(3)	2,886(4)	105(2)
N11-H11B...O14 <sup>i</sup>	0,96(3)	2,53(3)	3,235(3)	131(3)
N11-H11B...O18 <sup>ii</sup>	0,96(3)	2,06(3)	2,888(3)	144(3)
N12-H12A...O18 <sup>ii</sup>	0,95(3)	2,13(3)	2,907(3)	138(3)
N12-H12A...O25 <sup>iii</sup>	0,95(3)	2,31(3)	3,050(3)	135(2)
N12-H12B...O13	0,89(4)	2,02(4)	2,869(3)	160(4)
N14-H14A...N11	0,89(3)	2,49(3)	2,886(4)	108(2)
N14-H14A...O24 <sup>iv</sup>	0,89(3)	2,31(3)	3,116(3)	150(3)
N14-H14A...O25 <sup>iv</sup>	0,89(3)	2,60(3)	2,956(3)	105(3)
N14-H14B...O13 <sup>v</sup>	0,92(3)	2,18(3)	3,000(3)	148(3)
N15-H15A...O13 <sup>v</sup>	0,86(3)	2,21(3)	3,014(3)	157(3)
O15-H15C...O14	0,83(5)	2,04(5)	2,589(3)	123(4)
O16-H16C...O18	0,86(6)	2,19(6)	2,620(2)	111(4)
O17-H17C...O14 <sup>v</sup>	1,10(5)	1,44(5)	2,534(2)	175(3)
N21-H21A...O12 <sup>ii</sup>	0,86(4)	2,54(3)	3,107(3)	124(3)
N21-H21A...O26 <sup>ii</sup>	0,86(4)	2,23(4)	2,963(3)	143(3)
N21-H21A...N24	0,86(4)	2,62(4)	3,007(4)	108(2)
N21-H21B...O28 <sup>i</sup>	0,97(4)	2,09(5)	2,943(3)	147(4)
N22-H22A...O28 <sup>i</sup>	0,86(4)	2,11(3)	2,882(3)	150(3)
N22-H22B...O23	0,86(3)	2,05(3)	2,877(3)	161(3)
N24-H24A...O23 <sup>vi</sup>	0,90(4)	2,22(4)	3,047(3)	153(3)
N24-H24B...O15 <sup>vii</sup>	0,89(3)	2,06(3)	2,950(3)	175(3)
N25-H25A...O23 <sup>vi</sup>	0,91(3)	2,13(3)	2,974(3)	154(2)
O25-H25C...O24	0,78(4)	2,41(4)	2,671(2)	101(3)
O25-H25C...O15 <sup>viii</sup>	0,78(4)	2,25(3)	3,001(2)	163(4)
O26-H26C...O28	0,84(4)	2,12(4)	2,619(3)	117(3)
O27-H27C...O24 <sup>vi</sup>	0,99(5)	1,52(5)	2,504(2)	172(4)
C14-H14...O18	0,93	2,53	3,320(3)	143
C16-H16...O26	0,93	2,42	3,341(3)	172
C18-H18...O21 <sup>i</sup>	0,93	2,51	3,427(3)	171
C26-H26...O16	0,93	2,39	3,317(3)	175
C28-H28...O12 <sup>ii</sup>	0,93	2,56	3,457(3)	163
C111-H111...N13	0,98	2,58	3,465(3)	150

*Poznámka:* Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

(i) 1+x,y,1+z; (ii) x,y,1+z; (iii) 1-x,1/2+y,1-z; (iv) 2-x,1/2+y,1-z; (v) 1+x,y,z; (vi) -1+x,y,z; (vii) 1-x,-1/2+y,1-z; (viii) 1-x,-1/2+y,-z

Dále byla změřena infračervená i Ramanova spektra *mn(Htart)* a jsou uvedena níže na *obrázku 31*. Vibrační spektra není vzhledem k rozsáhlosti organických kationtů bez hlubšího studia snadné interpretovat, pro popis látky je ale zásadní nálezy pásů, odpovídajících valenční vibraci skupiny C=O, v obou typech spekter: 1706m/1707w (νC=O). To je v souladu se závěry rentgenové strukturní analýsy, že sůl je hydrogenvinán.

Elementární analýsą: C 37,10% (38,71%), H 4,29% (4,33%), N 22,11% (22,57%) byla potvrzena předpokládaná stechiometrie pro celý objem přípravné látky.



Obrázek 31: FTIR a FT Ramanovo spektrum *mn(Htart)*

#### 4.2.3: Soli *o*-nitrofenylbiguanidia

Byly popsány čtyři soli obsahující jednu protonisovaný kation *o*-nitrofenylbiguanidia. Byla změřena vibrační spektra těchto solí – jejich obrázky jsou uvedeny v následujícím textu. Vlnočty nalezených pásů jsou vyznačeny přímo v obrázcích spekter v *elektronické příloze 8.1.3*.

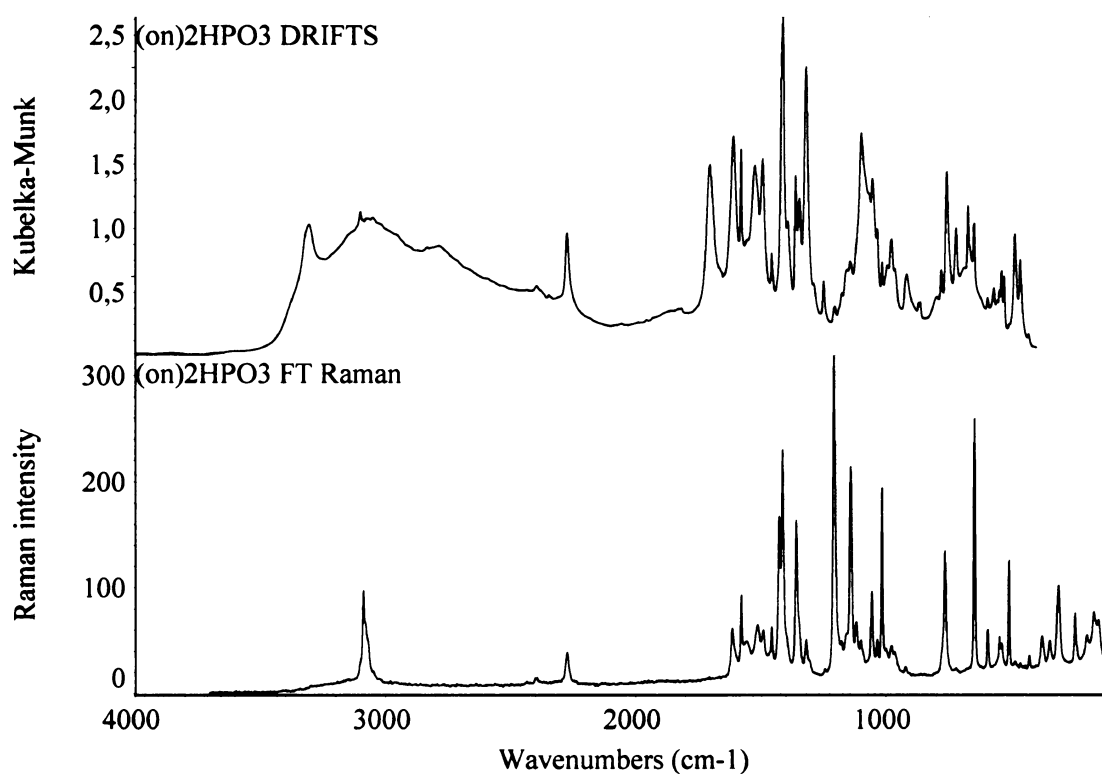
Přípravy solí *o*-nitrofenylbiguanidia komplikovala minimální rozpustnost výchozí base ve vodě i v organických rozpouštědlech s výjimkou DMSO, použitého pro měření NMR spekter, ale pro krystalisace nevhodného. Přijatelnou rozpustnost měla base ještě v methanolu – zahorka přibližně 0,1g/100g methanolu) a soli tedy byly připravovány přidáním vodného roztoku příslušné kyseliny k horkým methanolickým roztokům. Rozpustnost base se nezlepšila ani okyselením rozpouštědla před přidáním base.

Byly vyzkoušeny také reakce pevné base s vodným roztokem příslušné kyseliny ( $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) a vedly k týmž produktům jako reakce roztoků.

#### fosforitan *o*-nitrofenylbiguanidia – $(on)_2HPO_3$

Fosforitan *o*-nitrofenylbiguanidia vznikal ze směsi výchozí base a kyseliny v poměrech (2:1) až (1:1). Jemně práškovitá, jasně žlutá sůl vznikala v uvedených poměrech v téže konsistenci bez ohledu na způsob přípravy. Vibrační spektra této soli jsou uvedena na *obrázku 32*. V infračerveném i Ramanově spektru jsou vedle bohatých projevů rozměrných kationtů dobře rozlišitelné tyto projevy fosforitanových aniontů: 548m/547m ( $\delta_{as}PO_3$ ), 1034m/1034m ( $\nu_sPO_2$ ), 1155m/1157w ( $\nu_{as}PO_2$ ), 2275m/2275w ( $\nu_{PH}$ ).

Dále byla látka charakterisována elementární analysou, jejíž výsledky: C 36,71% (36,51%), H 3,79% (4,40%), N 31,12% (31,93%) a P 6,91% (5,88%) potvrdily předpokládanou stechiometrii  $(on)_2HPO_3$ .



*Obrázek 32: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $(on)_2HPO_3$*

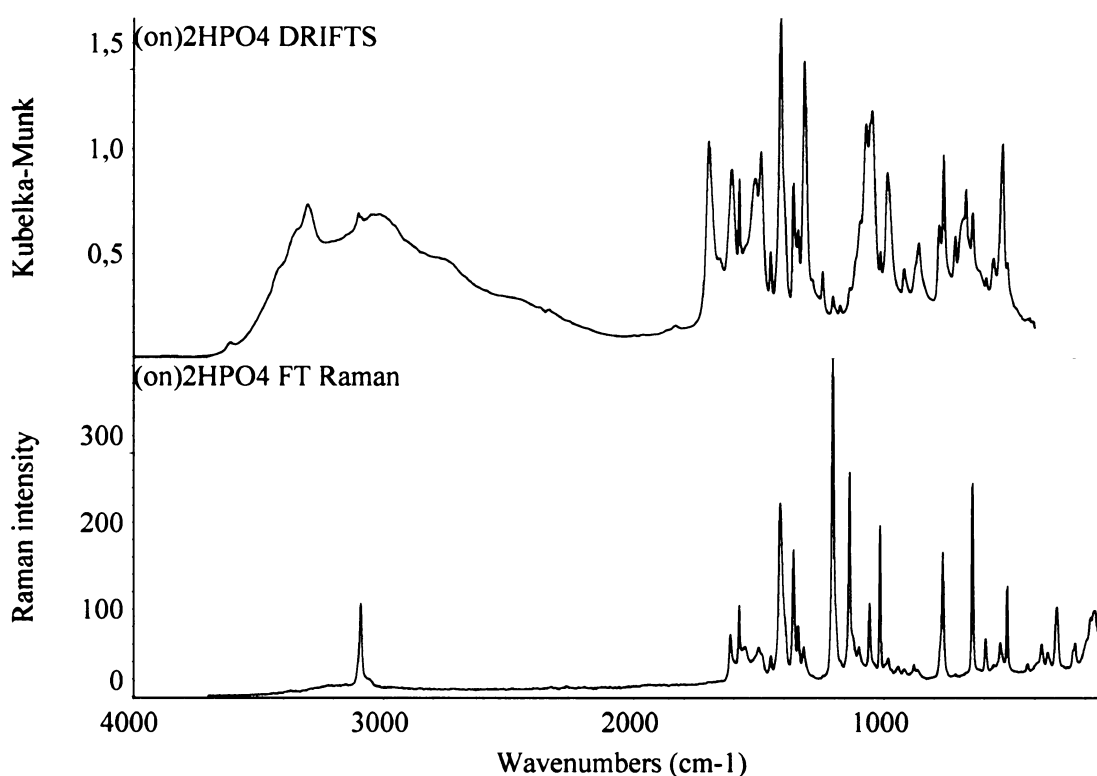
#### hydrogenfosforečnan *o*-nitrofenylbiguanidia - $(on)_2HPO_4$

Hydrogenfosforečnan *o*-nitrofenylbiguanidia vznikal z krystalisačních roztoků s poměrem base : kyselina (2:1). Byla změřena jeho vibrační spektra – *obrázek 33*.



V infračerveném spektru je vedle projevů rozměrných organických kationtů dobře patrný charakteristický fosforečnanový pás 987s ( $\nu_3\text{PO}_4$ ). Další pásy v infračerveném a Ramanově spektru nelze jednoznačně přiřadit projevům kationtů nebo aniontů. Takové přiřazení by bylo možné například až na základě měření spekter téže soli s deuterovanými kationty nebo anionty.

Předpokládaná stechiometrie soli byla potvrzena elementární analýsou: C 33,61% (35,43%), H 4,26% (4,27%), N 28,36% (30,99%) a P 5,62% (5,71%).



Obrázek 33: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $(on)_2\text{HPO}_4$

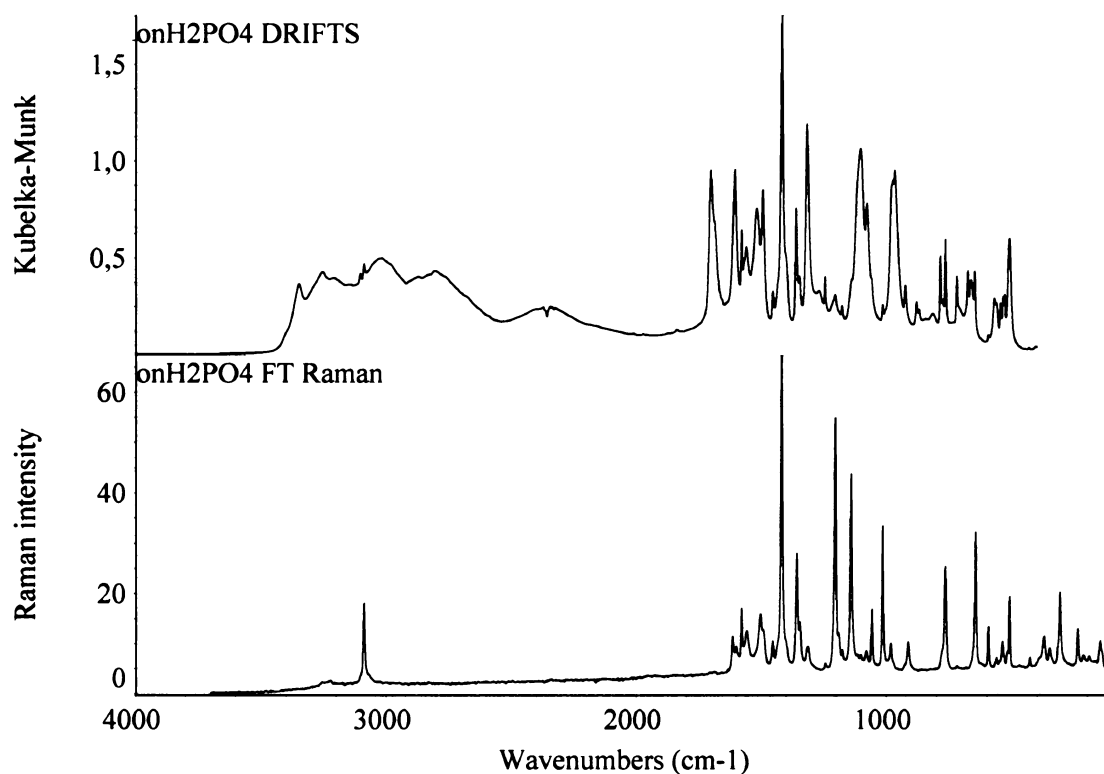
#### dihydrogenfosforečnan *o*-nitrofenylbiguanidia – $on\text{H}_2\text{PO}_4$

Dihydrogenfosforečnan *o*-nitrofenylbiguanidia vznikal z methanolických krystalizačních roztoků s poměrem base : kyselina (1:1) i poněkud kyselejších. Jeho vibrační spektra jsou uvedena na obrázku 34.

V infračerveném spektru je vedle bohatých projevů organických kationtů dobře rozlišitelná charakteristická dvojice fosforečnanových pásů: 966s, 1102s ( $\nu_3\text{PO}_4$ ). Z tohoto štěpení fosforečnanového pásu, jež nebylo u předchozí soli pozorováno, lze usuzovat na další

snížení symetrie aniontu oproti  $(on)_2HPO_4$ . O dalších pásech nelze, podobně jako u předcházejícího hydrogenfosforečnanu, bez hlubšího studia učinit jednoznačné závěry.

Výsledky elementární analýzy: C 32,01% (30,10%), H 3,55% (3,79%), N 27,08% (26,33%) a P 9,72% (9,70%) předpokládanou stechiometrii  $onH_2PO_4$  dále potvrdily.

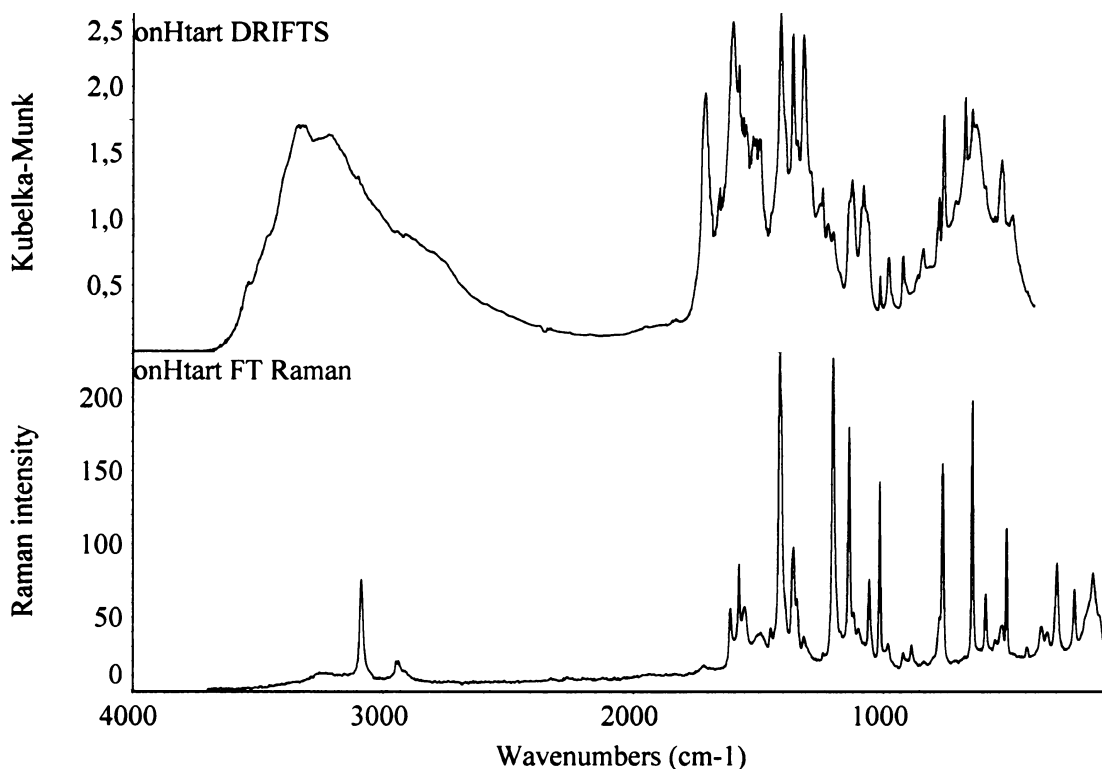


Obrázek 34: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $onH_2PO_4$

#### L-hydrogenvínan *o*-nitrofenylbiguanidia – *on*(Htart)

Hydrogenvínan *o*-nitrofenylbiguanidia byl připraven ze směsí příslušné base a kyseliny v poměru (1:1). Jeho vibrační spektra jsou uvedena na obrázku 35. Ve vibračních spektrech je bez hlubšího studia neseadné rozlišit projevy kationtů a aniontů, zásadní pro popis soli je nález pásů 1712s/1718w ( $\nu_{C=O}$ ) v obou typech spekter. Tyto pásy jsou charakteristické projevy hydrogenvínanového aniontu.

Elementární analýza: C 37,10% (38,71%), H 4,29 (4,09%) a N 21,35% (22,57%) potvrdila předpokládanou stechiometrii soli.



Obrázek 35: FTIR a FT Ramanovo spektrum *on(Htart)*

#### 4.2.4: Soli *p*-kyanofenylbiguanidia

Z očekávaných solí *p*-kyanofenylbiguanidia se podařilo připravit a popsat toliko dusičnan *p*-kyanofenylbiguanidia(2+). Krystalisace probíhaly ve vodných roztocích, neboť výchozí base byla na rozdíl od nitrofenylbiguanidů dobře rozpustná ve vodě. Kromě zmíněného dusičnanu však produkty krystalisovaly jen neochotně, tvořily směsi, snadno degradovaly i za makroskopické změny včetně barvy a nedařila se separace jednotlivých fází.

Celkově lze říci, že z hlediska nelineární optiky se jedná o látky stěží využitelné.

#### dusičnan *p*-kyanofenylbiguanidia(2+) – *pc(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

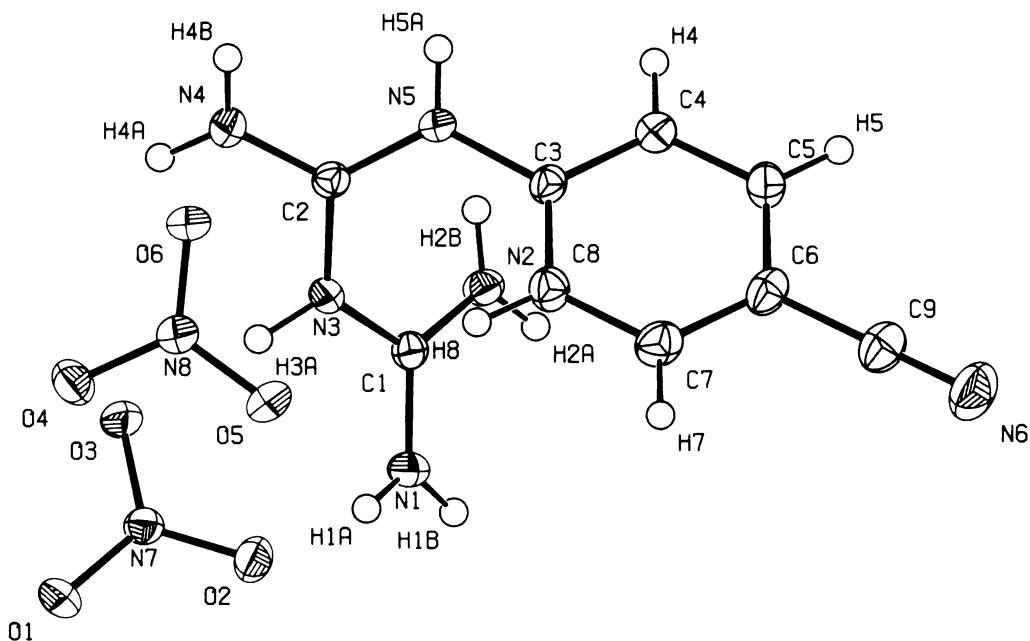
Dusičnan *p*-kyanofenylbiguanidia(2+) krystalisuje v trojklonné krystalografické soustavě v centrosymetrickém uspořádání s prostorovou grupou *P-1*. Základní krystalografické údaje o této soli a detaily upřesňování její struktury shrnuje *tabulka 16*.

Tabulka 16: Základní krystalografické údaje o  $pc(NO_3)_2$  a detaily upřesňování jeho struktury

označení látky	$pc(NO_3)_2$
sumární vzorec	$C_9 H_{12} N_8 O_6$
relativní molekulová hmotnost	328,27
krystalografická soustava	trojklonná
prostorová grupa	$P-1$
a [Å]	7,1750(2)
b [Å]	8,6880(3)
c [Å]	12,5430(3)
$\alpha$	100,365(2)°
$\beta$	101,257(2)°
$\gamma$	108,985(2)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	699,71(4)
počet vzorcových jednotek Z	2
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,558
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,132
F(000)	340
rozměry krystalu [mm]	0,20 x 0,25 x 0,40
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK $\alpha$
skenovací technika	$\omega$ a $\psi$ scany k vyplnění Ewaldovy koule
teplota měření[K]	150
rozsah úhlů $\theta$	2,6° - 27,5°
rozsah h, k, l	-9 → 9 ; -11 → 11 ; -16 → 16
počet měřených/nezávislých reflexí; R(int)	11789/ 3196; 0,028
počet pozorovaných reflexí ( $I > 2\sigma(I)$ )	2713
počet upřesňovaných parametrů	240
R; wR; S	0,0361; 0,1008; 1,04
váhové schema	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $a = 0,0549, b = 0,1936$
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,25; 0,26
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

Nezávislá část  $pc(NO_3)_2$  sestává z dvakrát protonisovaného *p*-kyanofenylbiguanidiového kationtu a dvou dusičnanových aniontů (obrázek 36). Hodno zdůraznění je, že kation je protonisován na dusíkových atomech biguanidového skeletu (N3, N5) a že teprve tato rentgenová strukturní analýsa poprvé s jistotou prokázala přítomnost dvakrát protonisovaných kationtů v solích derivátů *N*-fenylbiguanidu.

O dvakrát protonisovaném nesubstituovaném *N*-fenylbiguanidiu se zmiňuje již Matulková [26], ale nemá rentgenovou strukturní analýsu příslušné soli a vychází tedy zejména z výsledků elementární analýsy a z vibračních spekter. Objevení *p*-kyanofenylbiguanidia(2+) je v souladu s jejími závěry.

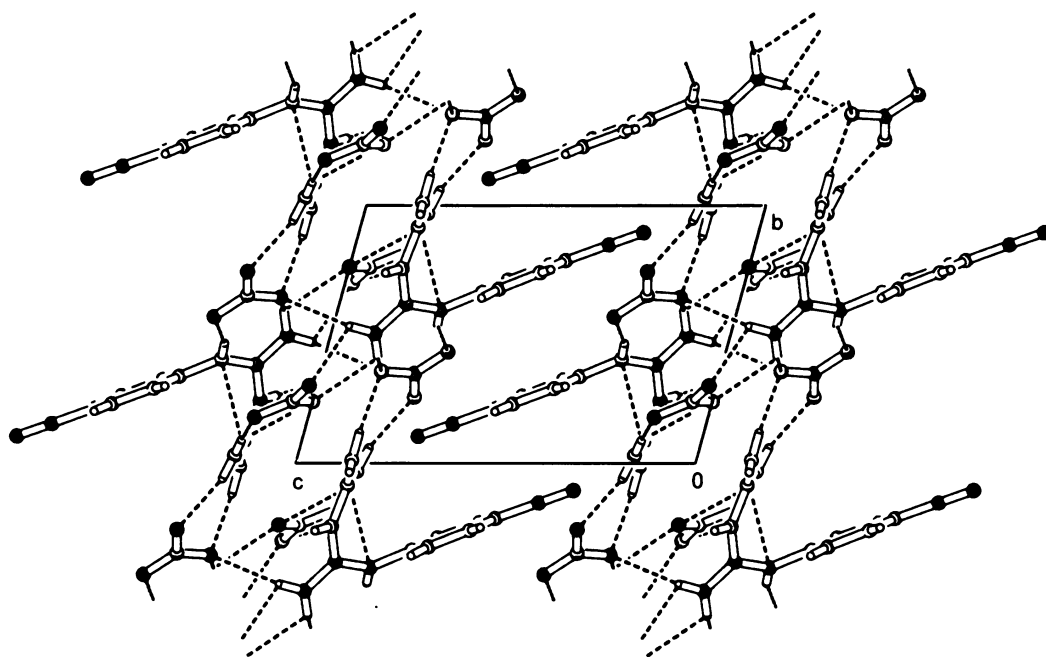


Obrázek 36: Nezávislá část  $pc(NO_3)_2$  s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)

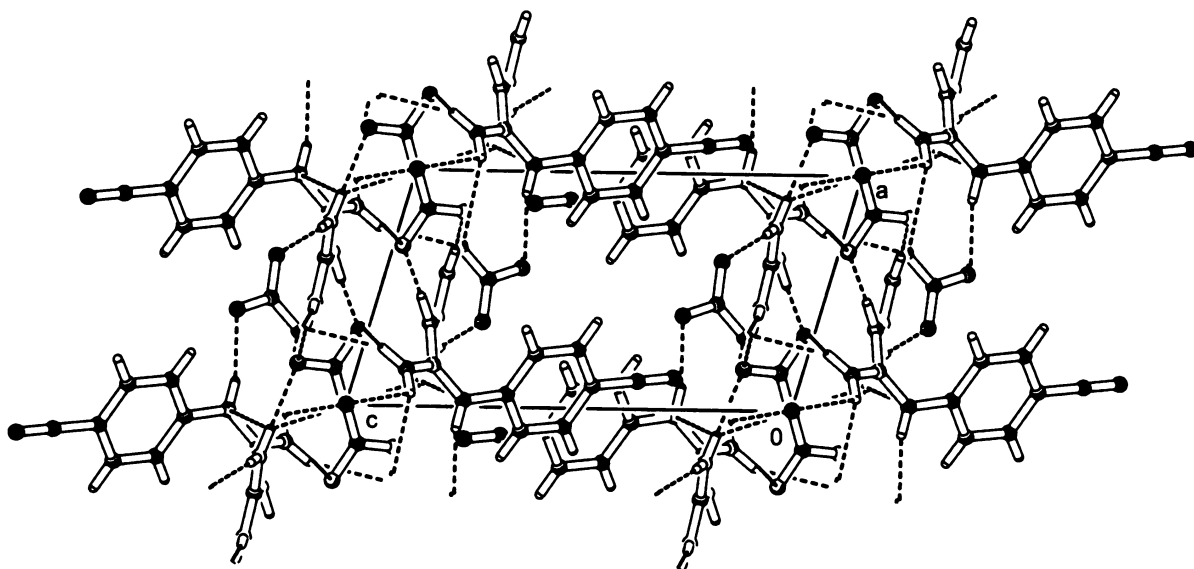
Biguanidiová část kationtu je na rozdíl od pozorovaných uspořádání *N*-fenylobiguanidiových kationtů „stočená“ směrem k prakticky planární aromatické části. Tvoří tedy jakousi spirálu se sklonem asi  $30^\circ$  vůči rovině této aromatické části. Kation je ve smyslu výše zavedené notace (viz popis struktury *pnfbg*, strana 22) uspořádán „trans“.

Základem struktury  $pc(NO_3)_2$  jsou vrstvy aniontů a biguanidových částí kyanofenylobiguanidiových kationtů, provázané hojnými vodíkovými vazbami typu N-H...O ( $2,722(2) - 3,230(2)\text{\AA}$ ) a orientované rovnoběžně s rovinou *ab*. Z těchto poněkud nepřehledně uspořádaných vrstev vybíhají střídavě proti sobě aromatické části kationtů a uspořádávají se do jakýchsi dvojic. Vzhledem k jejich vzdálenosti nemůže být řeči o interakcích fenylových kruhů těchto dvojic, ale lze uvažovat o vodíkové vazbě C5-H5...O6 o délce  $3,309\text{\AA}$ , spojující každou aromatickou část kationtu s nejbližším aniontem sousední vrstvy.

Detaily uspořádání struktury  $pc(NO_3)_2$  jsou znázorněny na obrázcích 37 a 38. Posledně uvažovaná vazba C-H...O je však na obou obrázcích pro přehlednost vynechána. Vybrané vazebné délky a úhly a parametry vodíkových vazeb jsou uvedeny níže v tabulkách 17 a 18.



Obrázek 37: Pohled na strukturu  $pc(NO_3)_2$  ve směru 1 0 0



Obrázek 38: Pohled na strukturu  $pc(NO_3)_2$  ve směru 0 1 0

Tabulka 17: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře  $pc(NO_3)_2$

Vybrané vazebné délky [Å]			
N1-C1	1,313(2)	N2-C1	1,310(2)
N3-C1	1,379(2)	N3-C2	1,368(2)
N4-C2	1,304(2)	C6-C9	1,445(2)
N5-C2	1,336(2)	N5-C3	1,419(2)
N6-C9	1,147(2)		

Vybrané vazebné úhly [°]			
C1-N3-C2	127,1(1)	N2-C1-N3	122,0(1)
C2-N5-C3	125,3(1)	N3-C2-N4	117,5(1)
N3-C2-N5	121,3(1)	N4-C2-N5	121,2(1)
N5-C3-C8	120,9(1)	N5-C3-C4	118,3(1)
N6-C9-C6	179,6(2)	N1-C1-N3	115,8(1)
N1-C1-N2	122,2(1)		

Tabulka 18: parametry vodíkových vazeb ve struktuře  $pc(NO_3)_2$

D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N1-H1A...O2	0,90(2)	1,97(2)	2,848(2)	167(2)
N1-H1B...O4 <sup>i</sup>	0,89(2)	2,00(2)	2,887(2)	175(2)
N2-H2A...O6 <sup>i</sup>	0,82(2)	2,14(2)	2,919(2)	160(2)
N2-H2B...O1 <sup>ii</sup>	0,86(2)	2,59(2)	3,230(2)	132(2)
N2-H2B...O2 <sup>ii</sup>	0,86(2)	2,00(2)	2,855(2)	168(2)
N3-H3A...O3	0,92(2)	1,80(2)	2,722(2)	178(2)
N4-H4A...O3 <sup>iii</sup>	0,88(2)	2,47(2)	2,976(2)	117(1)
N4-H4A...O4 <sup>iii</sup>	0,88(2)	2,32(2)	3,100(2)	149(2)
N4-H4B...O4 <sup>iv</sup>	0,87(2)	2,49(2)	3,107(2)	128(2)
N4-H4B...O1 <sup>iii</sup>	0,87(2)	2,42(2)	2,909(2)	115(1)
N5-H5A...O5 <sup>iv</sup>	0,85(2)	2,00(2)	2,818(2)	162(2)
C5-H5...O6 <sup>v</sup>	0,93	2,60	3,309(2)	134

Poznámka: Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

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

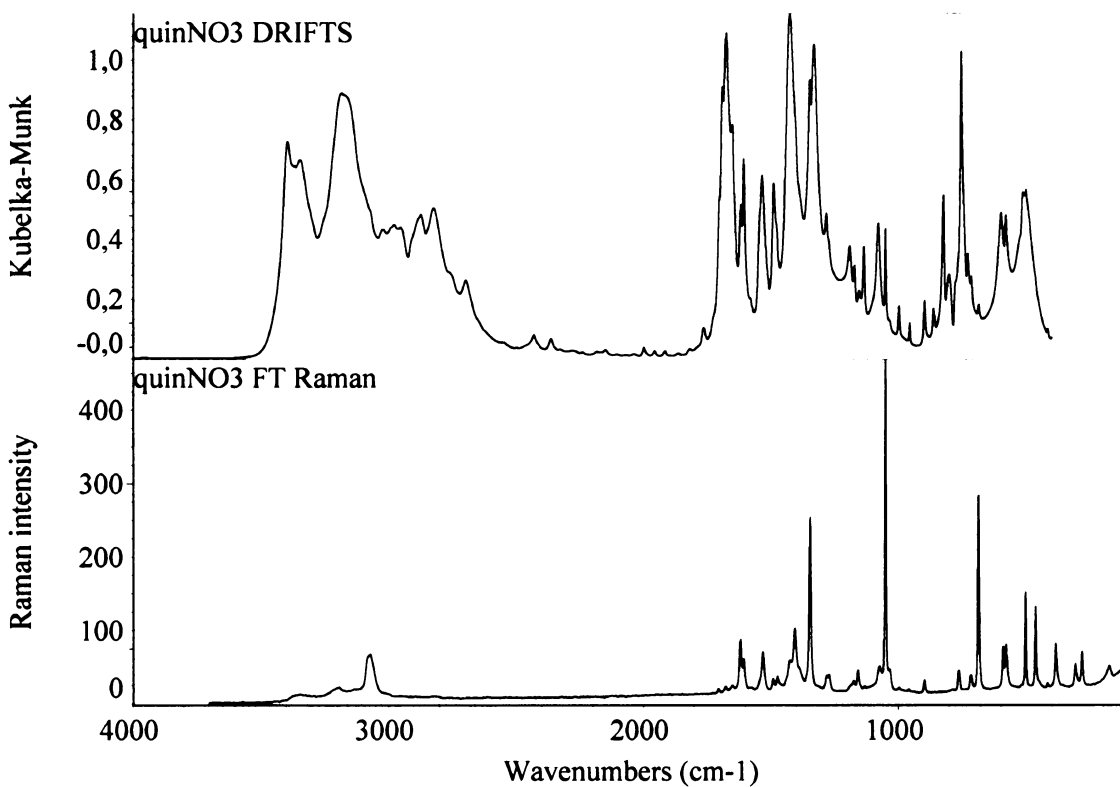
#### 4.2.5: Soli 2,4-diaminoquinazolinia

Z uvažovaných solí 2,4-diaminoquinazolinu se podařilo, vedle chloridu, zmíněného již při přípravě basí na str. 31, popsat dvě soli – dusičnan a vlnan. Ze systémů base s kyselinou fosforitou a fosforečnou se podařilo také získat pevné fáze, ale nezdařila se separace chemických individuí. Kromě ochotně krystalisujícího chloridu a vlnanu vznikaly pevné fáze ve formě velmi jemných porézních bílých sraženin, dále prakticky nerozpustných ve vodě ani v běžných organických rozpouštědlech.

dusičnan 2,4-diaminoquinazolinia – *quinNO<sub>3</sub>*

Dusičnan 2,4-diaminoquinazolinia vzniká jako jemná bílá sraženina z krystalizačních roztoků připravených v poměrech base : kyselina (3:1) až (1:3). Jeho vibrační spektra jsou uvedena na *obrázku 39*. V obou typech spekter jsou patrné projevy dusičnanových aniontů: 823m/- ( $\nu_2$ ), 1050m/1049vs ( $\nu_1$ ), 1331s/- ( $\nu_3$ ), 1764w/- ( $\nu_1+\nu_4$ ).

Výsledky elementární analýzy: C 43,49% (43,05%), H 4,07% (4,06%), N 30,90% (31,38%) potvrdily předpokládanou stechiometrii sloučeniny.



*Obrázek 39: FTIR a FT Ramanovo spektrum *quinNO<sub>3</sub>**



### Dihydrát L-vínanu 2,4-diaminoquinazolinia - $(quin)_2tart.2H_2O$

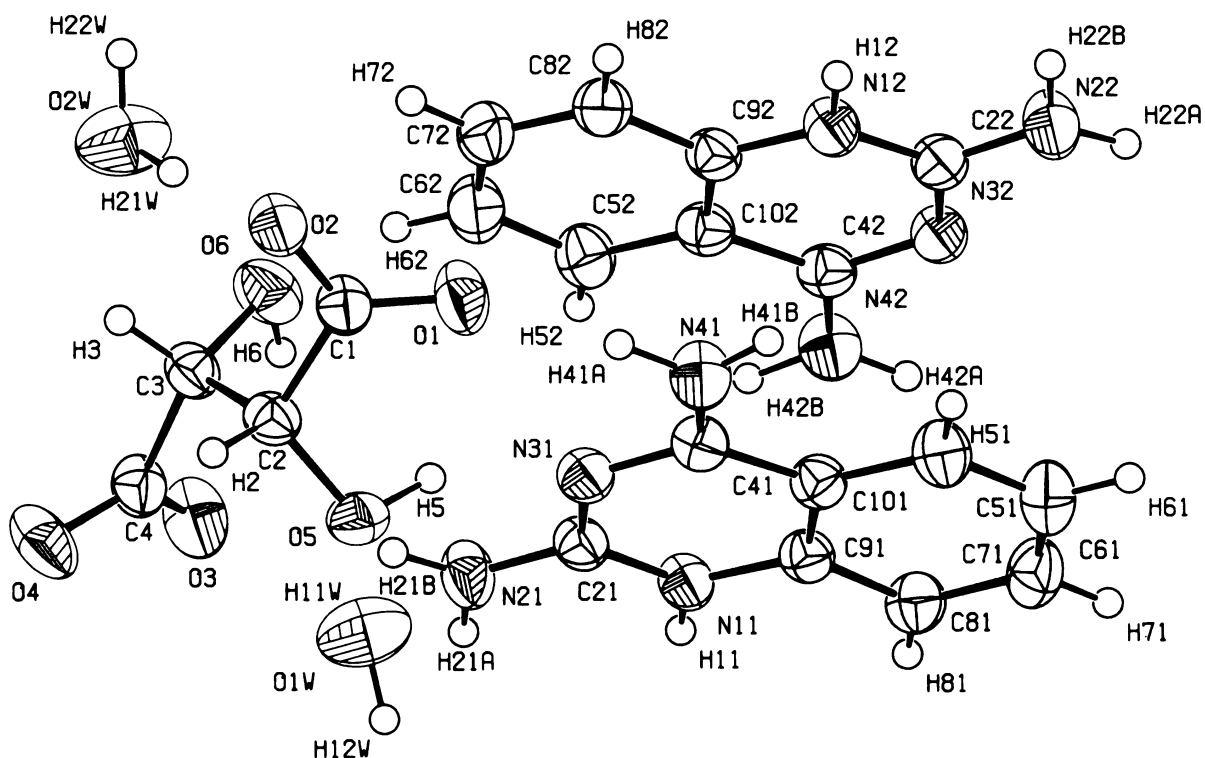
Dihydrát vínanu 2,4-diaminoquinazolinia krystalisuje v necentrosymetrickém uspořádání v jednodlonné krystalografické soustavě s prostorovou grupou  $P2_1$ . Základní krystalografické údaje a detaily upřesňování struktury této látky jsou uvedeny v *tabulce 19*.

*Tabulka 19: Základní krystalografické údaje o  $(quin)_2tart.2H_2O$  a detaily upřesňování jeho struktury*

označení látky	$(quin)_2tart.2H_2O$
sumární vzorec	$C_{20}H_{26}N_8O_8$
relativní molekulová hmotnost	506,49
krystalografická soustava	jednodlonná
prostorová grupa	$P2_1$
a [Å]	7,2900(2)
b [Å]	11,9510(2)
c [Å]	13,4180(3)
$\beta$	92,375(2)°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	1168,01(5)
počet vzorcových jednotek Z	2
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,440
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,114
F(000)	532
rozměry krystalu [mm]	0,15 x 0,38 x 0,50
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK $\alpha$
skenovací technika	$\omega$ a $\psi$ scany k vyplnění Ewaldovy koule
teplota měření [K]	293
rozsah úhlů $\theta$	2,8° - 27,5°
rozsah h, k, l	-9 → 9; -15 → 15; -17 → 17
počet měřených/nezávislých reflexí; R(int)	18801/ 5300; 0,030
počet pozorovaných reflexí ( $I > 2\sigma(I)$ )	4761
počet upřesňovaných parametrů	325
R; wR; S	0,0367; 0,1022; 1,05
váhové schema	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $a = 0,0625; b = 0,1013$
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,17; 0,16
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

Nezávislá část  $(quin)_2tart.2H_2O$  obsahuje dva 2,4-diaminoquinazoliniové kationty, vínanový anion a dvě molekuly vody. Molekuly kationtů jsou prakticky planární.

Uspořádání nezávislé části struktury  $(quin)_2tart.2H_2O$  a číslování jejích atomů je uvedeno na *obrázku 40*.

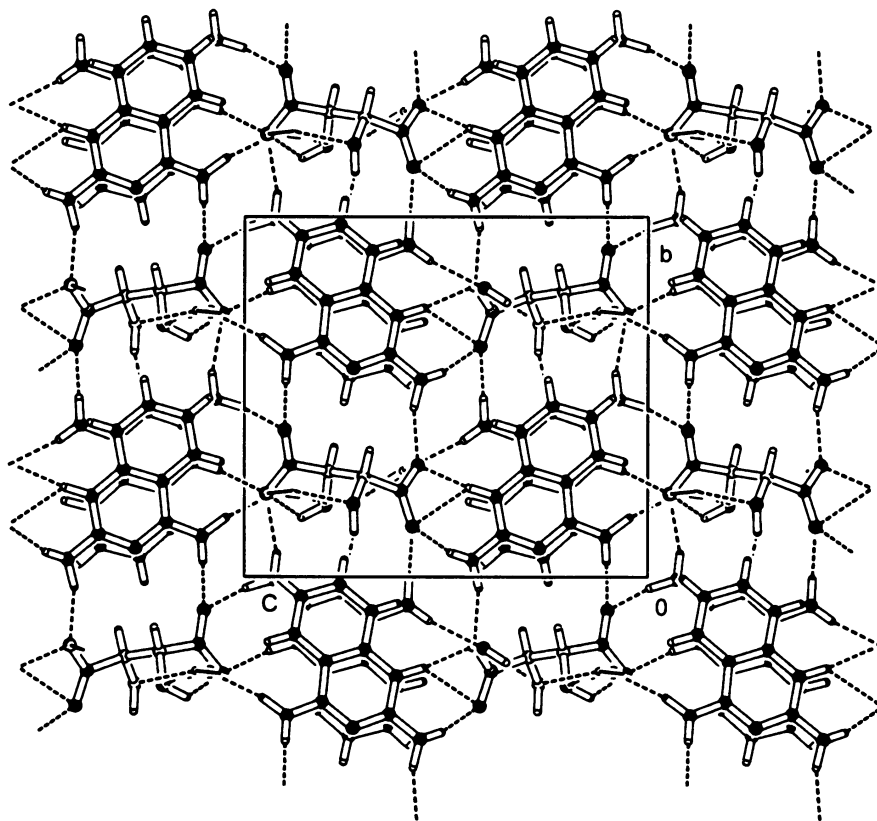


Obrázek 40: Nezávislá část  $(\text{quin})_2\text{tart}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)

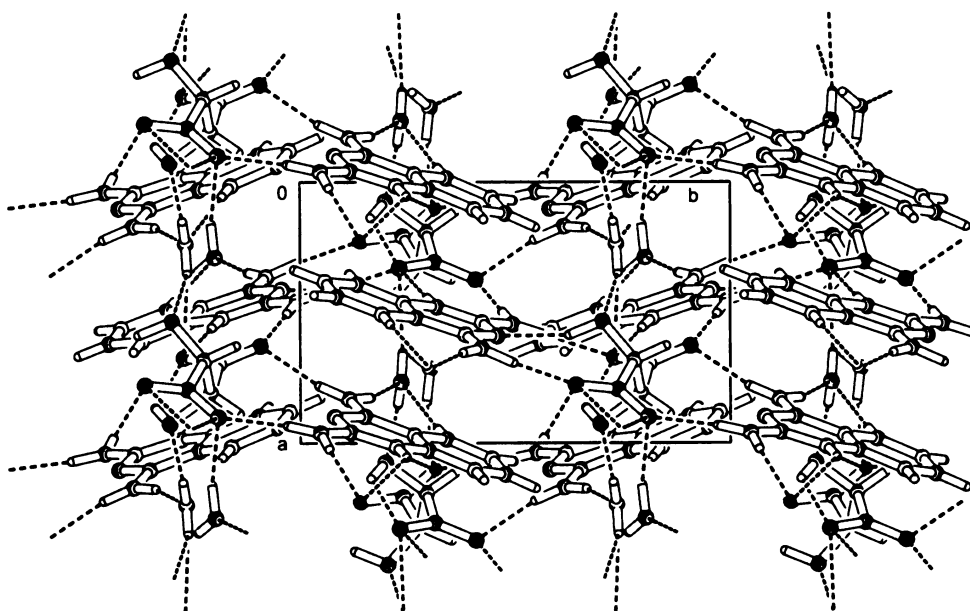
Molekuly kationtů a aniontů tvoří mírně zprohýbané vrstvy orientované ve směru roviny *ab*. Anionty a kationty v těchto vrstvách se pravidelně střídají (viz obrázek 41). Každý kation je pěti vodíkovými vazbami typu N-H...O o délce 2,782(2) – 3,266(2)Å spojen s okolními vřanovými anionty a dalšími vodíkovými vazbami typu N-H...O (2,935(2) resp. 2,959(2)Å), popřípadě i C-H...O (3,407(2) resp. 3,407(2)Å), s molekulami vody. (Hodnoty vazebných délek těchto vodíkových vazeb se pro dva kationty z téže nezávislé části liší a jsou uvedeny v závorce postupně.)

Vřanové anionty jsou spojeny rovněž pěti vodíkovými vazbami typu N-H...O (2,827(2) – 3,262(2)Å) s molekulami vody a dále obsahují dvě intramolekulární vodíkové vazby typu O-H...O o délce 2,689(2)Å a 2,668(2)Å. Systém vazeb vřanových aniontů s molekulami vody zajišťuje propojení jednotlivých vrstev ve struktuře látky, jak ukazuje obrázek 42.

Vybrané vazebné délky a úhly jsou uvedeny v *tabulce 20*, přehled parametrů vodíkových vazeb je uveden v *tabulce 21*.



Obrázek 41: Pohled na strukturu  $(\text{quin})_2\text{tart}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve směru 1 0 0



Obrázek 42: Pohled na strukturu  $(\text{quin})_2\text{tart}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve směru 0 0 1

Tabulka 20: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře (quin)<sub>2</sub>tart.2H<sub>2</sub>O

Vybrané vazebné délky [Å]			
N42-C42	1,328(2)	C41-C101	1,449(2)
C51-C101	1,405(2)	C51-C61	1,365(3)
C61-C71	1,396(3)	C71-C81	1,371(3)
C81-C91	1,395(2)	N11-C21	1,342(2)
C91-C101	1,403(2)	N11-C91	1,382(2)
N21-C21	1,328(2)	N31-C41	1,336(2)
N31-C21	1,341(2)	N41-C41	1,325(2)

Vybrané vazebné úhly [°]			
O2-C1-C2	117,1(1)	O1-C1-O2	124,1(2)
O5-C2-C3	111,7(1)	C1-C2-C3	108,8(1)
O5-C2-C1	111,7(1)	O6-C3-C4	111,2(1)
C2-C3-C4	108,8(1)	O6-C3-C2	110,7(1)
O3-C4-O4	125,5(2)	O3-C4-C3	117,5(1)
O4-C4-C3	117,1(2)	O1-C1-C2	118,8(1)

Tabulka 21: Parametry vodíkových vazeb ve struktuře (quin)<sub>2</sub>tart.2H<sub>2</sub>O

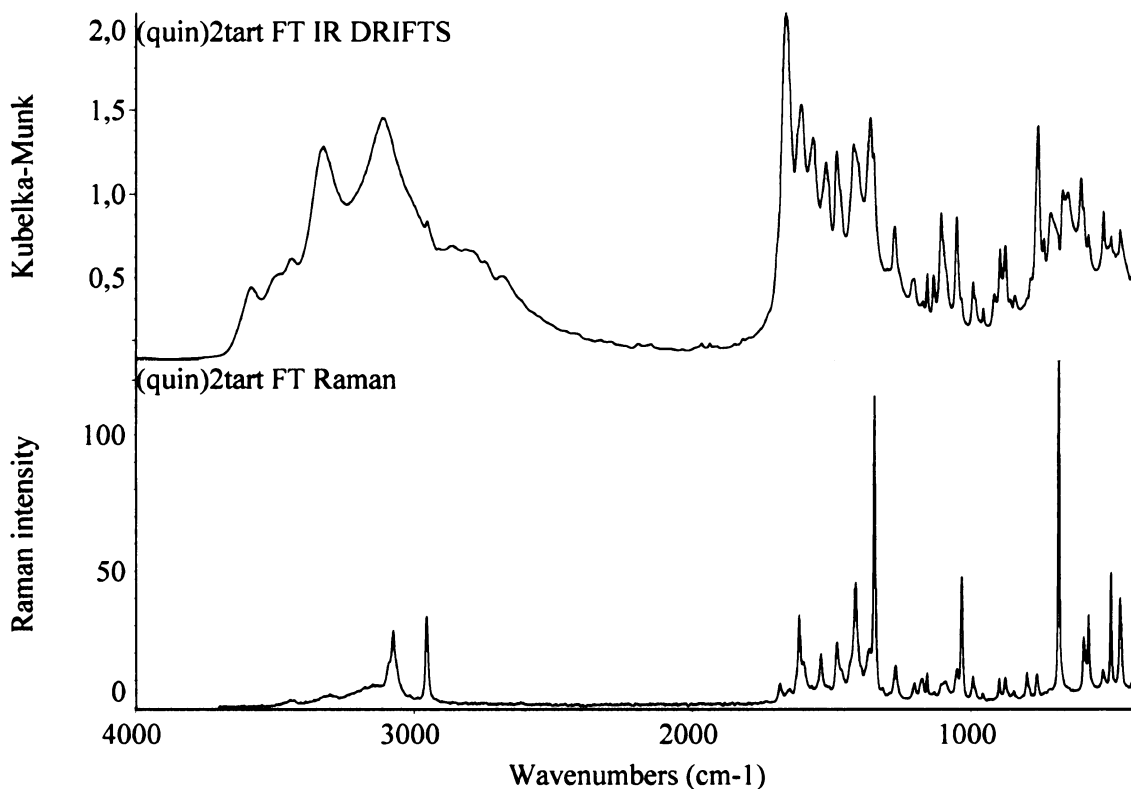
D-H...A DHA[°]	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel
O5-H5...O1	0,99	2,34	2,689(2)	100
O5-H5...N31	0,99	2,05	2,987(2)	155
O6-H6...O3	0,97	1,96	2,668(2)	128
N11-H11...O3 <sup>i</sup>	0,95	1,92	2,846(2)	167
O1W-H11W...O5	0,98	1,94	2,881(2)	159
N12-H12...O1 <sup>ii</sup>	0,97	2,54	3,266(2)	131
N12-H12...O2 <sup>ii</sup>	0,97	1,87	2,835(2)	171
O1W-H12W...O2 <sup>iii</sup>	0,94	1,99	2,857(2)	152
N21-H21A...O4 <sup>i</sup>	1,01	1,80	2,782(2)	166
N21-H21B...O3	0,90	2,12	2,999(2)	164
O2W-H21W...O6	0,99	1,89	2,827(2)	156
N22-H22A...O2 <sup>iv</sup>	0,97	1,95	2,885(2)	162
N22-H22B...O1 <sup>ii</sup>	0,86	2,09	2,917(2)	161
O2W-H22W...O3 <sup>v</sup>	0,92	2,57	3,228(2)	129
O2W-H22W...O5 <sup>v</sup>	0,92	2,43	3,262(2)	150
N41-H41A...O1	0,97	1,85	2,811(2)	175
N41-H41B...O1W <sup>vi</sup>	0,86	2,08	2,935(2)	170
N42-H42A...O4 <sup>iv</sup>	0,91	1,98	2,879(2)	169
N42-H42B...O2W <sup>vii</sup>	1,01	1,98	2,959(2)	165
C51-H51...O1W <sup>vi</sup>	0,93	2,57	3,470(2)	162
C52-H52...O2W <sup>vii</sup>	0,93	2,51	3,407(2)	163

Poznámka: Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

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

Vibrační spektra  $(quin)_2tart.2H_2O$  jsou uvedena na *obrázku 43*. V obou typech spekter je nesnadné rozlišit projevy složitých organických kationtů a vlnanových aniontů. Dobře identifikovatelné jsou typické vlnanové pásy: 843w/846w ( $\delta COO$ ), 1403sh, 1420m/1413m ( $\nu_s COO$ ), 1566m/1571w ( $\nu_{as} COO$ ) a 2953m/2956m ( $\nu CH$ ).

Přítomnost valenčních vibrací skupiny COO a naopak nepřítomnost valenční vibrace skupiny C=O v oblasti kolem  $1700\text{ cm}^{-1}$  jsou ve shodě se závěry rentgenové strukturní analýzy - sůl je deprotonisovaný vlnan.



Obrázek 43: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $(quin)_2tart.2H_2O$

#### 4.2.6: Soli guanylmočoviny

Pokud se výrazněji okyselí vodné roztoky dikyandiamidu, dochází k chemické reakci, jejímž produktem je příslušná sůl guanylmočoviny. Soli guanylmočoviny jsou látky na vzduchu dosti stálé, některé však poněkud hygroskopické. Podařilo se získat a popsat čtyři soli, v nichž je kation guanylmočoviny jednou protonisován.

Tyto soli byly charakterisovány vibrační spektroskopii – změřená spektra byla korelována s kvantově-chemickým výpočtem vibračního chování jednou protonisovaného kationtu a na základě těchto výpočtů byly spektrální projevy solí detailně popsány.

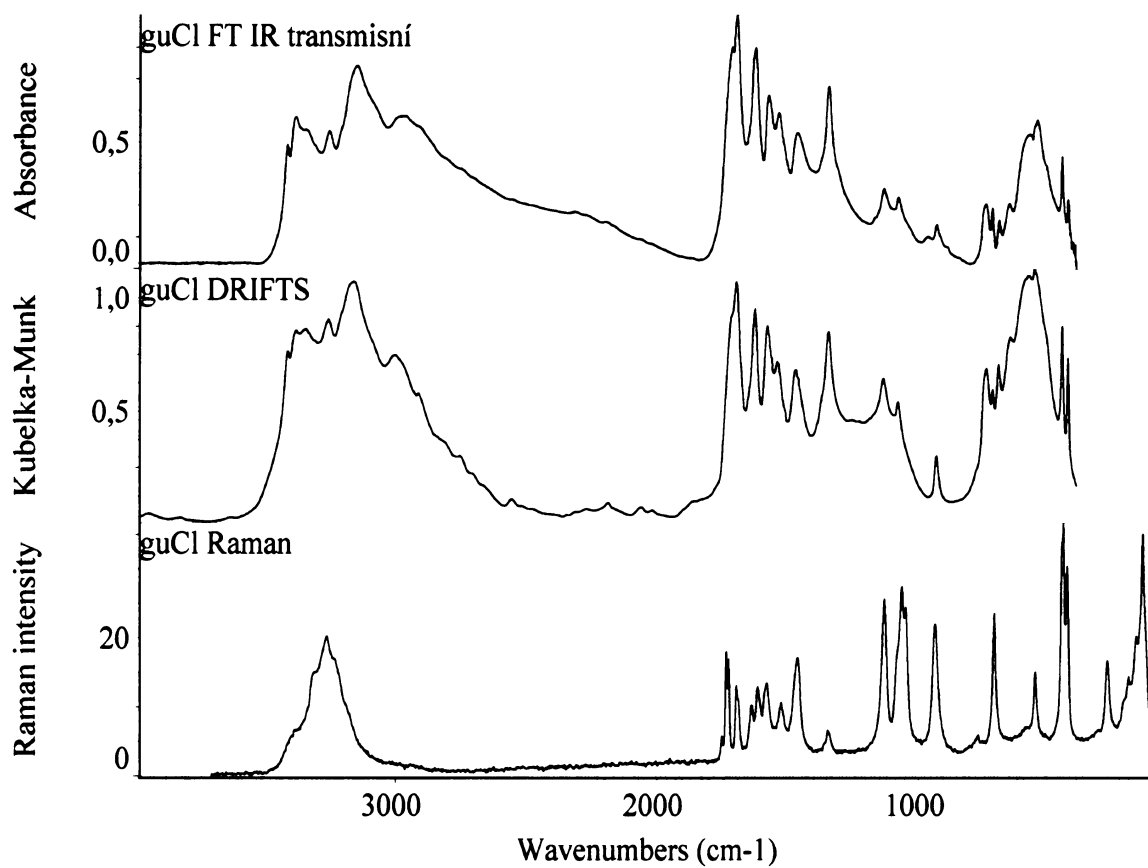
Kvantově-chemický výpočet byl proveden pro izolovanou molekulu jednou protonisovaného kationtu ve vakuu, a to metodami **B3LYP** (*Becke-style3-Parameter Density Function Theory using the Lee-Yang-Parr correlation functional*) a **HF** (Hartree – Fockova metoda). U obou metod byla použita base 6-31+G(d,p) [80]. Jako vhodnější pro tuto skupinu látek se ukázala metoda **B3LYP**. Výpočet byl proveden pomocí programu Gaussian [81] a tvar a vibrační pohyby molekuly byly znázorněny pomocí programu Gauss View [82].

#### hemihydrát chloridu guanylmočoviny(1+) - $guCl.1/2 H_2O$

Hemihydrát chloridu guanylmočoviny(1+) ochotně krystalisoval z roztoků dikyandiamidu s mírným až dvojnásobným stechiometrickým nadbytkem kyseliny chlorovodíkové.

Přestože byly k dispozici vhodné krystaly, rentgenová strukturní analýza nebyla provedena, neboť se jedná o známou látku s již popsanou strukturou [68], jež byla v rámci této práce připravena toliko co referenční materiál pro přiřazení vibračních spekter. Místo toho byla látka charakterisována práškovou rentgenovou difrakcí. Získaný difraktogram byl porovnán s teoretickým difraktogramem simulovaným z monokrystalových rentgenových dat pomocí programu Platon [77]. Jejich dobrá shoda potvrdila, že látka je skutečně  $guCl.1/2 H_2O$  a že dosahuje potřebné čistoty.

Byla změřena infračervená spektra  $guCl.1/2 H_2O$ , a to jednak technikou DRIFTS, jednak pomocí suspenzní techniky. Transmisní spektrum uvedené na obrázku 44 je kompilátem spektra měřeného v nujolu a spektra měřeného v perfluorovaném uhlovodíku (Fluorolube). Tato infračervená spektra i Ramanovo spektrum  $guCl.1/2 H_2O$  jsou uvedena na obrázku 44. Interpretace spektrálních projevů  $guCl.1/2 H_2O$  je uvedena v tabulce 22. Intensity pásů byly pro možnost srovnání převedeny do jednotné stupnice 0 - 100.



Obrázek 44: FTIR spektra a FT Ramanovo spektrum **guCl.1/2 H<sub>2</sub>O**

Tabulka 22: Podrobný popis a interpretace vibračních spekter *guCl.1/2 H<sub>2</sub>O*

HF		B3LYP		interpretace	hemihydrát chloridu guanylmočoviny(1+), <i>guCl.1/2 H<sub>2</sub>O</i>		
6-31+G(d,p)	intensita	6-31+G(d,p)	intensita		změřená spektra		
SF 0,9042*	IR/Raman	B3LYP	IR/Raman		IR	Raman	
75	3/0	66	7/0	γCNH, γCNC			
117	1/0	103	0/0	γCNH, γCNC			
195	10/0	160	4/0	mřížkový mód γCNH, τNH <sub>2</sub> , γCNC		146 vs 171 m 200 m	
259	2/0	270	3/1	δCNC			
314	3/0	288	2/0	δCNH, ωNH <sub>2</sub> , τNH <sub>2</sub>		282 m	
386	20/0	348	34/0	ωNH <sub>2</sub> , γCNH			
410	0/2	421	2/2	δNCN	423 sh, 433 w	435 s	
412	1/2	423	0/2	δNCN, δNCO, νCN	455 m	449 vs	
494	36/0	492	55/0	γCNH, τNH <sub>2</sub>			
532	1/1	519	45/0	ωNH <sub>2</sub> , τNH <sub>2</sub>			
547	49/0	538	1/2	δNCN, δNCO	}	549 m	
560	11/0	551	6/1	γCNH, τNH <sub>2</sub>		578 m	556 m
				?	656 w	596 w	
				δNCO, δNCN, δCNC	695 w		
692	5/4	703	6/5	δNCO, δNCN, δCNC	}	721 w	
697	8/0	709	0/0	πCN <sub>3</sub> , πN <sub>2</sub> CO mimo fázi		745 w	712 s
715	2/0	740	1/0	γCNH; πN <sub>2</sub> CO, πCN <sub>3</sub> ve fázi			
768	15/0	770	13/0	γCNH, πN <sub>2</sub> CO		773 w	
899	1/5	902	3/3	ρHN <sub>2</sub> , δCNC, νCN, δNCN	933 w	938 m	
				?	967 w		
1050	2/7	1069	0/1	ρNH <sub>2</sub> , νCN		1050 s 1064 s	
1059	1/1	1078	4/15	ν <sub>s</sub> CN <sub>3</sub> , ρNH <sub>2</sub> , δCNH	1079 w	1080 sh	
1098	4/0	1116	1/8	ρNH <sub>2</sub> , ν <sub>s</sub> N <sub>2</sub> CO			
1103	0/8	1121	3/1	ρHN <sub>2</sub> , νCN <sub>3</sub>	1134 m	1130 s	
1306	52/1	1333	51/6	δNH, νCN, δNCO, ρNH <sub>2</sub>	1343 s	1346 w	
1440	15/4	1455	20/14	δNH, δNH <sub>2</sub> , νCN <sub>3</sub> , νN <sub>2</sub> CO	1466 m	1462 m	
1519	14/2	1528	10/2	δNH <sub>2</sub> , δNH, νCN <sub>3</sub> , νN <sub>2</sub> CO	1535 m	1524 w	
				?	1574 m	1579 w	
1598	86/8	1622	100/4	δNH <sub>2</sub> , δNH, νCN <sub>3</sub> , νN <sub>2</sub> CO	1623 s	1614 w	
1624	1/2	1648	0/2	δNH <sub>2</sub> , δNH, νCN <sub>3</sub> , νN <sub>2</sub> CO		1638 w	
1660	38/5	1687	63/5	δNH <sub>2</sub> , νCN <sub>3</sub>	1695 s	1695 w	
1683	84/5	1731	80/2	δNH <sub>2</sub> , νCN <sub>3</sub> , δCN <sub>3</sub> , δCNH	1713 s	1725 m	
1802	100/11	1830	93/9	νN <sub>2</sub> CO, νN <sub>2</sub> CO, δNH <sub>2</sub> , δCNH		1734 m	
				νN <sub>2</sub> CO, δN <sub>2</sub> CO, δNH <sub>2</sub> , δCNH		1751 w	
				?	2317 w		
3370	45/44	3389	67/40	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>	}		
3454	26/49	3593	29/64	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>			
3457	18/100	3600	26/60	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , νNH**			
3491	14/69	3618	17/100	νNH**		2500-3450	3100-3400
3534	32/43	3671	35/60	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>			
3568	23/34	3718	22/31	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>			
3582	20/38	3722	22/40	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>			

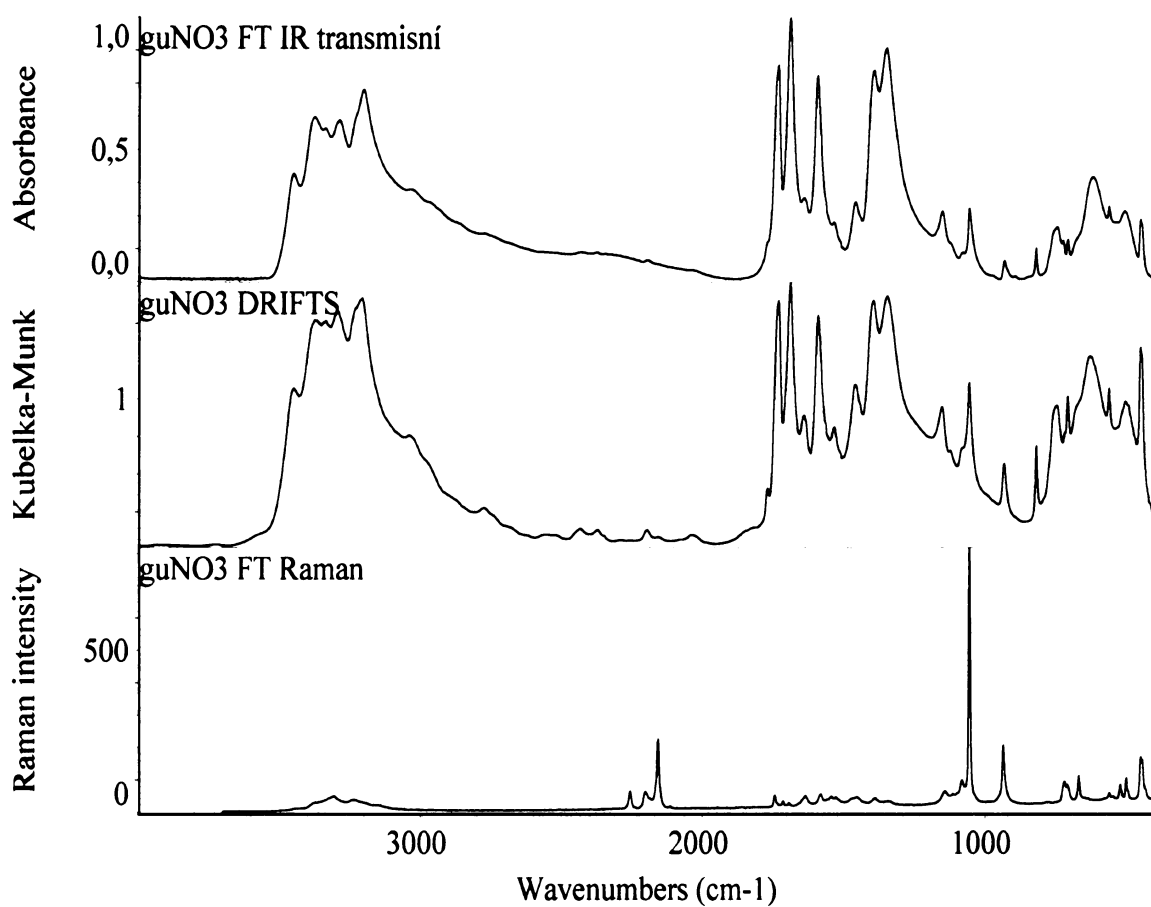
\*škálovací faktor (*scale factor, SF*) byl převzat z [83]; \*\*NH patrně zapojeny do krátkých vodíkových vazeb



dusičnan guanylmočoviny(1+)-  $guNO_3$

Dusičnan guanylmočoviny(1+) byl připraven z roztoku dikyandiamidu s dvojnásobným stechiometrickým nadbytkem kyseliny dusičné. Jeho vibrační spektra jsou uvedena na *obrázku 45*, jejich interpretace je v *tabulce 23*.

Elementární analysou: C 34,01% (35,43%), H 4,07% (4,09%) a N 31,91% (30,99%) byla dále potvrzena předpokládaná stechiometrie látky.



*Obrázek 45: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $guNO_3$*

Tabulka 23: Popis a interpretace vibračních spekter  $guNO_3$

dusičnan guanylmočoviny(1+) - $guNO_3$			
spektra IR		Raman	interpretace
DRIFTS	transmisní		
		137 s	mřížkový mód
		170 sh	$\gamma CNH$ , $\tau NH_2$ , $\gamma CNC$
		285 w	$\delta CNH$ , $\omega NH_2$ , $\tau NH_2$
		442 m	$\delta NCN$ , $\delta NCO$ , $\nu CN$
448 s	448 m	447 m	$\delta NCN$ , $\delta NCO$ , $\nu CN$
502 m	505 m		$\omega NH_2$ , $\tau NH_2$
559 m	559 m	559 w	$\gamma CNH$ , $\tau NH_2$ , $\gamma CNC$ , $\delta NCN$ , $\delta NCO$
627 m	617 m		?
670 sh	670 sh		?
706 m	706 w	708 w	$\pi CN_3$ , $\pi N_2CO$ mimo fázi; $\delta NCO$ , $\delta NCN$ , $\delta CNC$
716 sh	723 w	717 w	$\nu_4 NO_3$
745 m	742 w		$\gamma CNH$ ; $\pi N_2CO$ , $\pi CN_3$ ve fázi
817 w	817 w		$\nu_2 NO_3$
930 w	930 w	930 s	$\rho HN_2$ , $\delta CNC$ , $\nu CN$ , $\delta NCN$
1054 m	1053 m	1054 vs	$\nu_1 NO_3$
	1078 sh	1078 sh	$\nu_5 CN_3$ , $\rho NH_2$ , $\delta CNH$
1150 m	1149 m	1141 w	$\rho HN_2$ , $\nu CN_3$ , $\nu_5 N_2CO$
1343 s	1345 s		$\delta NH$ , $\nu CN$ , $\delta NCO$ , $\rho NH_2$
1393 s	1390 s	1387 w	$\nu_3 NO_3$
1458 m	1456 m	1454 w	$\delta NH$ , $\delta NH_2$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1531 w	1534 sh	1538 w	$\delta NH_2$ , $\delta NH$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1588 s	1590 w	1581 w	$\delta NH_2$ , $\delta NH$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1639 m	1638 m	1633 w	$\delta NH_2$ , $\delta NH$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1686 s	1683 s	1693 w	$\delta NH_2$ , $\nu CN_3$
1729 s	1729 s	1734 sh	$\delta NH_2$ , $\nu CN_3$ , $\delta CN_3$ , $\delta CNH$ , $\nu N_2CO_3$ , $\delta N_2CO$
		1743 w	$\delta NH_2$ , $\nu CN_3$ , $\delta CN_3$ , $\delta CNH$ , $\nu N_2CO_3$ , $\delta N_2CO$
1768 w	1763 sh		$(\nu_1 + \nu_4) NO_3$
3035 wb	3041 wb		} v N-H(...O)
3200 sb	3200 sb	3232 wb	
3290 sb	3290 mb	3308 wb	
3340 sb	3340 mb		
3375 sb	3375 mb	3375 wb	
3450 mb	3450 mb		

hydrogenfosforitan guanylmočoviny -  $guH_2PO_3$

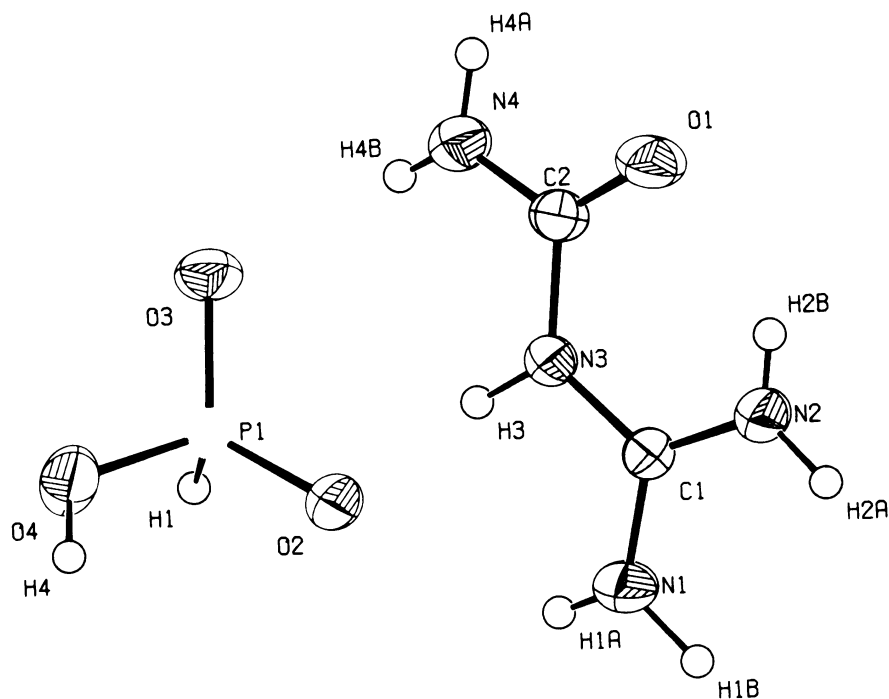
Hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+) krystalisuje v jednodlonné krystalografické soustavě v necentrosymetrickém uspořádání s prostorovou grupou  $Cc$ . Základní údaje

o monokrystalické rentgenové strukturní analýze a podrobnosti o upřesňování struktury **guH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** shrnuje *tabulka 24*.

*Tabulka 24: Základní krystalografické údaje o guH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> a detaily upřesňování jeho struktury*

označení látky	guH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>
sumární vzorec	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P
relativní molekulová hmotnost	184,10
krystalografická soustava	jednoklonná
prostorová grupa	Cc
a [Å]	6,6990(3)
b [Å]	6,8420(2)
c [Å]	16,354(1)
α	90°
β	96,514(3)°
γ	90°
objem elementární buňky [Å <sup>3</sup> ]	744,74(6)
počet vzorcových jednotek Z	4
vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,642
absorpční koeficient [mm <sup>-1</sup> ]	0,348
F(000)	384
rozměry krystalu [mm]	0,15 x 0,20 x 0,47
teplota [K]	293
difraktometr a záření	Nonius Kappa CCD, MoK <sub>α</sub>
skenovací technika	ω a ψ scany k vyplnění Ewaldovy koule
rozsah úhlů θ	4,3° - 27,5°
rozsah h, k, l	-8 → 8; -8 → 8; -21 → 21
počet měřených/ nezávislých reflexí; R(int)	4256/ 1637; 0,026
počet pozorovaných reflexí (I > 2,0 sigma(I))	1562
počet upřesňovaných parametrů	138
R; wR; S	0,0276; 0,0679; 1,09
váhové schema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (aP) <sup>2</sup> + bP] <sup>-1</sup> P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 a = 0,0318, b = 0,2284
max a min. na dif. mapě el. hustot [e.Å <sup>3</sup> ]	-0,18; 0,17
použité programy	SHELXL-97, PLATON, SIR92

Nezávislá část **guH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** je tvořena molekulou jednou protonisované guanylmočoviny a hydrogenfosforitanovým aniontem (*obrázek 46*). Molekula kationtu je téměř dokonale planární (torsní úhel C2-N3-C1-N2 je asi 1° a torsní úhel C1-N3-C2-N4 je asi 173°).

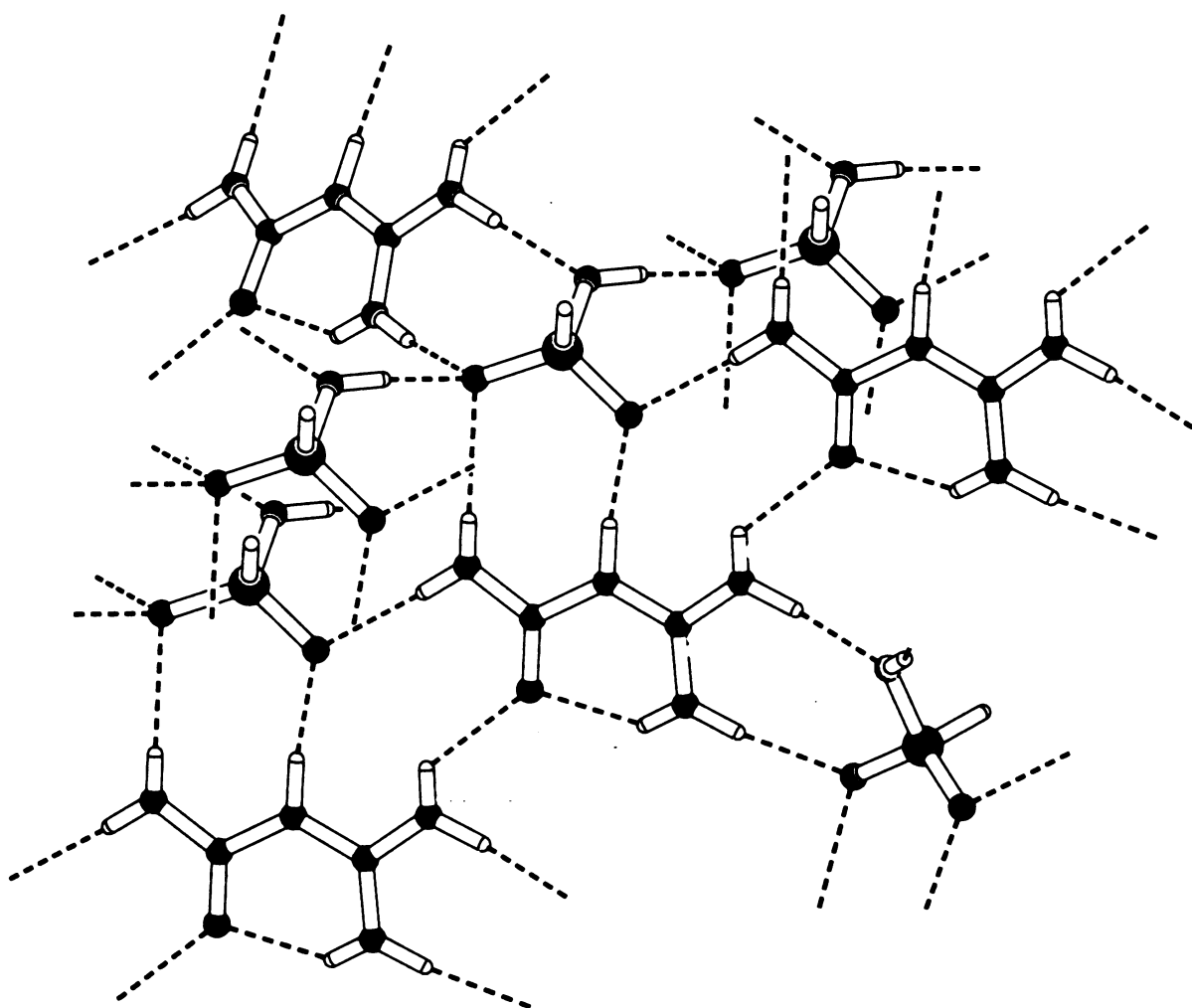


Obrázek 46: Nezávislá část  $guH_2PO_3$  s anisotropními teplotními kmity (na 50% pravděpodobnosti)

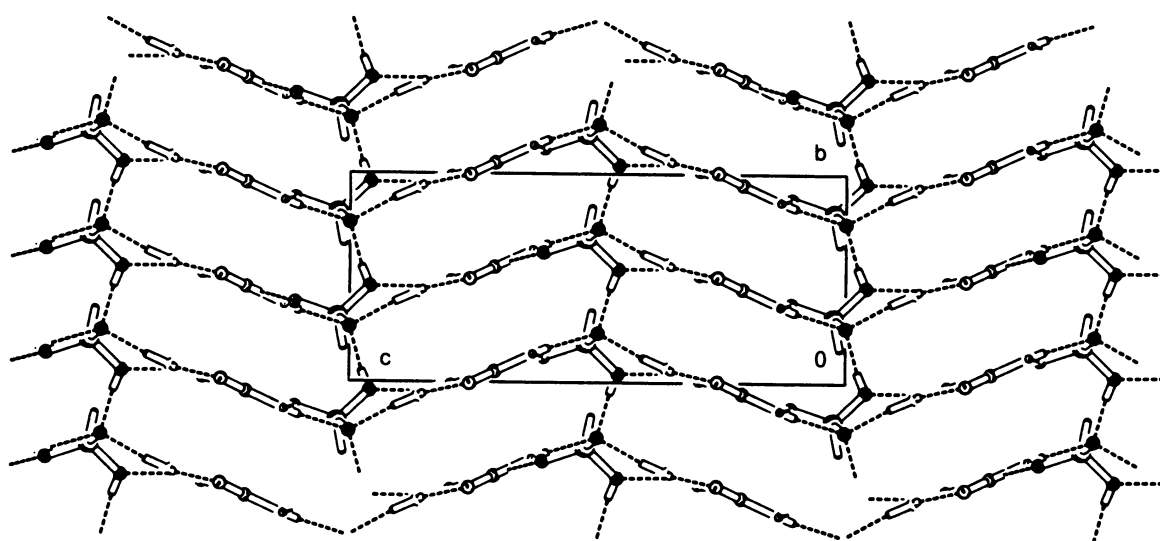
Anionty ve struktuře hydrogenfosforitanu guanylmočoviny tvoří vrstvy, rovnoběžné s rovinou  $bc$ , v nichž je každý hydrogenfosforitanový anion spojen s dalšími dvěma anionty vodíkovou vazbou typu O-H...O (2,591(2)Å). Tyto hydrogenfosforitanové vrstvy jsou navzájem propojeny kationty guanylmočoviny, a to tak, že každý kation je svojí guanylovou částí vázán jednou, resp. dvěma vodíkovými vazbami na dvě molekuly aniontů náležející do téže vrstvy a dalšími dvěma vodíkovými vazbami na molekulu aniontu příslušející sousední aniontové vrstvě (viz obrázek 47).

Kationty spojující tytéž dvě sousedící vrstvy aniontů jsou vůči sobě uspořádány rovnoběžně. Z pohledu na strukturu ve směru  $1\ 0\ 0$  je patrné, že náklon bezmála planárních kationtů mezi každými dvěma vrstvami aniontů odpovídá vazebným úhlům v téměř dokonale tetraedrickém aniontu. Můžeme tedy hovořit o mírně zprohýbaných vrstvách, orientovaných rovnoběžně s rovinou  $bc$ , v nichž se pravidelně střídají anion a kation a jež jsou kolmé na vrstvy samotných aniontů (obrázek 48).

V molekule kationtu je přítomna intramolekulární vodíková vazba mezi kyslíkovým atomem a aminoskupinou (N2-H2B...O1 2,646(3)Å). Sousedící kationty v téže vrstvě jsou také spojeny jednou vodíkovou vazbou (N1-H1A...O1 2,714(2)Å). Ostatní vodíkové vazby ve struktuře  $guH_2PO_3$  jsou typu N-H...O a jejich délky jsou 2,776(2) - 3,078(3)Å. Vazebné délky a úhly uvádí tabulka 25, vodíkové vazby jsou uvedeny v tabulce 26.



Obrázek 47: Detailní pohled na uspořádání vodíkových vazeb ve struktuře  $guH_2PO_3$



Obrázek 48: Pohled na strukturu  $guH_2PO_3$  ze směru 1 0 0

Tabulka 25: Vazebné délky a úhly ve struktuře  $guH_2PO_3$

Vazebné délky [Å]			
P1-O4	1,572(2)	N3-C1	1,355(3)
P1-O3	1,504(1)	N4-C2	1,328(3)
P1-O2	1,489(2)	N1-H1B	1,01(3)
P1-H1	1,27(2)	N1-H1A	0,77(3)
O1-C2	1,226(3)	N2-H2A	0,95(3)
O4-H4	0,88(4)	N2-H2B	0,78(3)
N1-C1	1,318(3)	N3-H3	0,94(3)
N2-C1	1,313(3)	N4-H4B	0,77(3)
N3-C2	1,395(2)	N4-H4A	0,87(4)

Vazebné úhly [°]			
O2-P1-O3	117,5(1)	C1-N2-H2A	121(2)
O2-P1-O4	111,3(1)	C1-N3-H3	113(2)
O3-P1-O4	107,2(1)	C2-N3-H3	122(2)
O3-P1-H1	113(1)	C2-N4-H4B	125(3)
O4-P1-H1	100(1)	H4A-N4-H4B	126(3)
O2-P1-H1	107(1)	C2-N4-H4A	110(2)
P1-O4-H4	120(2)	N2-C1-N3	122,5(2)
C1-N3-C2	124,9(2)	N1-C1-N2	120,6(2)
C1-N1-H1A	123(2)	N1-C1-N3	116,9(2)
C1-N1-H1B	122(2)	O1-C2-N3	121,7(2)
H1A-N1-H1B	116(3)	O1-C2-N4	123,9(2)
C1-N2-H2B	114(2)	N3-C2-N4	114,5(2)
H2A-N2-H2B	125(3)		

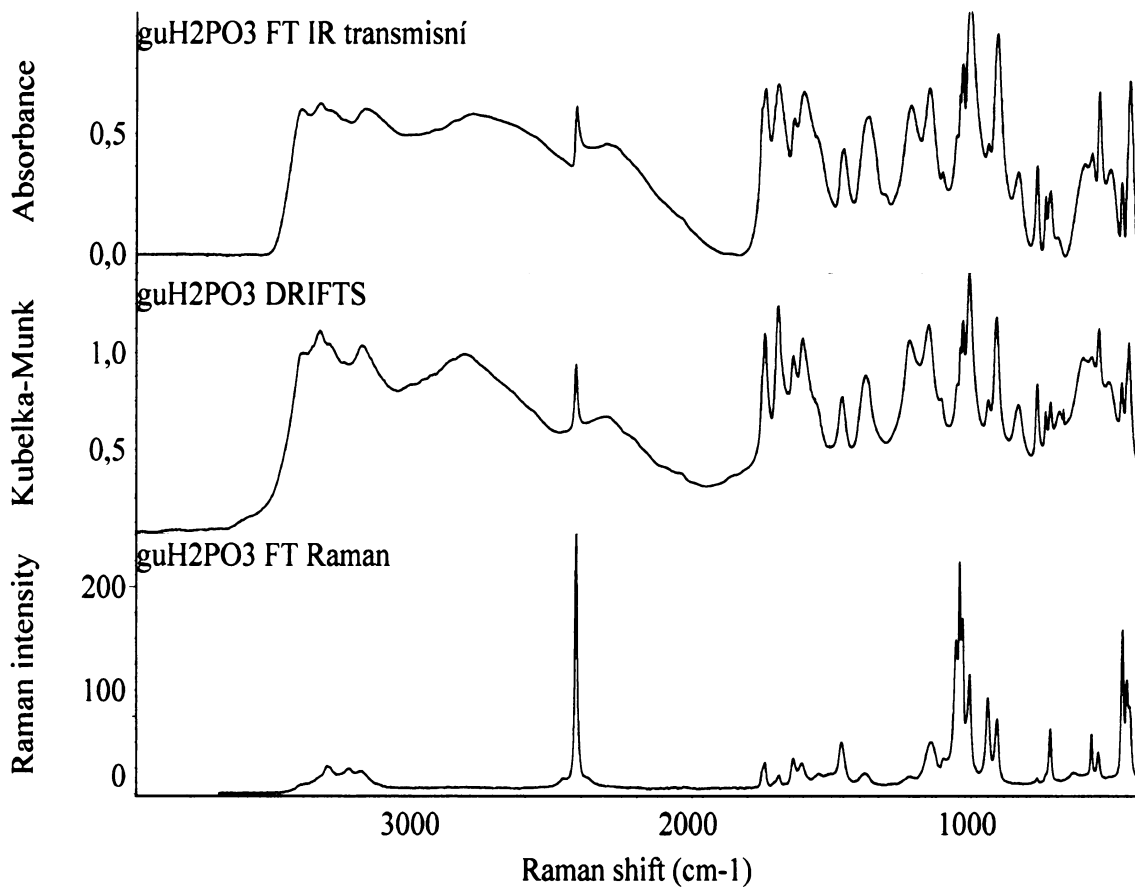
Tabulka 26: Vodíkové vazby ve struktuře  $guH_2PO_3$

D-H...A	d(D-H)[Å]	d(H...A)[Å]	d(D...A)[Å]	úhel DHA[°]
N1-H1A...O1 <sup>i</sup>	0,77(3)	2,19(3)	2,714(2)	126(3)
N1-H1B...O4 <sup>ii</sup>	1,01(3)	1,96(3)	2,950(3)	168(3)
N2-H2A...O3 <sup>iii</sup>	0,95(3)	1,99(3)	2,937(3)	173(3)
N2-H2B...O1	0,78(3)	2,02(3)	2,646(3)	138(3)
N3-H3...O2	0,94(3)	1,84(3)	2,776(2)	173(2)
O4-H4...O3 <sup>iv</sup>	0,88(4)	1,73(4)	2,591(2)	165(4)
N4-H4A...O2 <sup>v</sup>	0,87(4)	2,17(4)	3,037(2)	174(3)
N4-H4B...O3	0,77(3)	2,31(3)	3,078(3)	176(3)

Poznámka: Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním atomům:

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

Dále byla změřena vibrační spektra  $guH_2PO_3$  a jsou uvedena na obrázku 49. Jejich podrobný popis je uveden v tabulce 27.



Obrázek 49: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $guH_2PO_3$

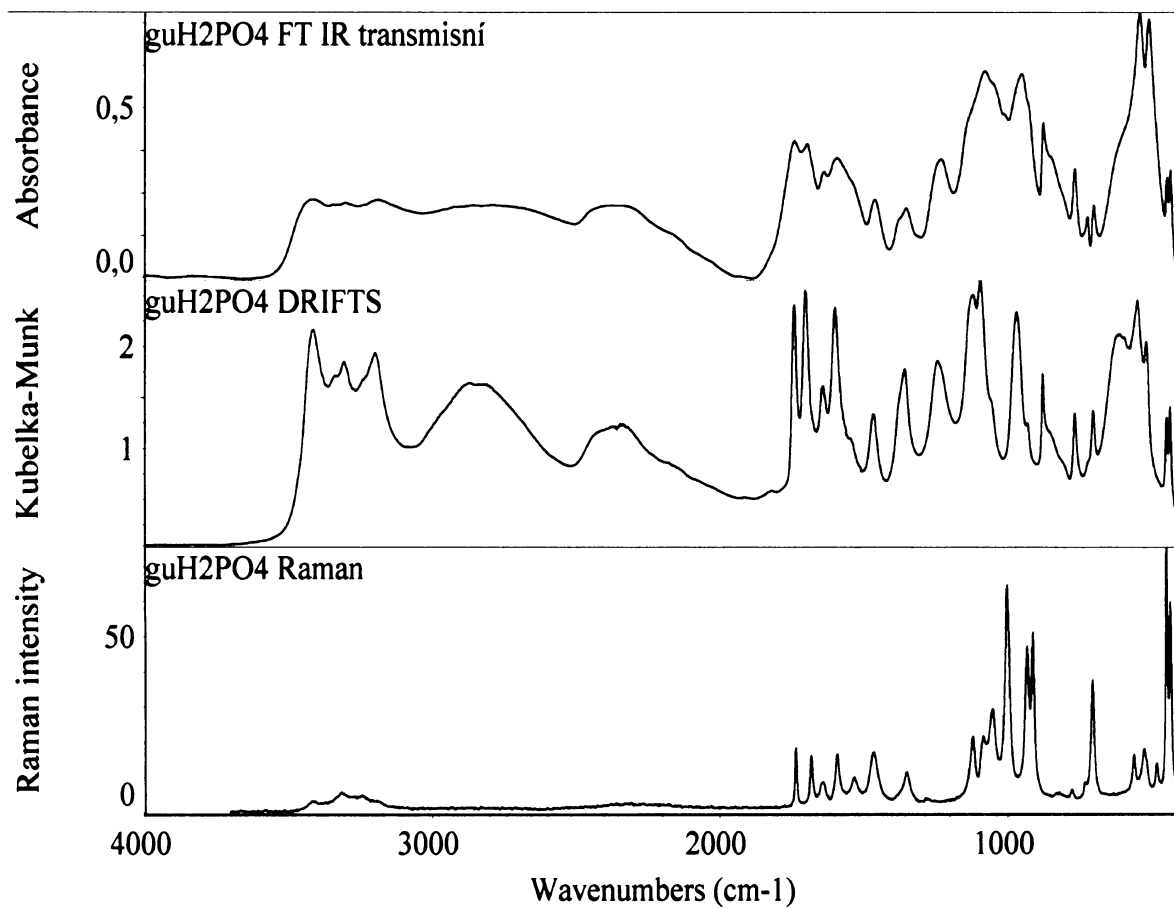
Tabulka 27: Popis a interpretace vibračních spekter  $guH_2PO_3$

hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+) - $guH_2PO_3$			
DRIFTS	spektra IR transmisní	Raman interpretace	
		130 s mřížkový mód	
		141 s mřížkový mód	
		174 m $\gamma CNH, \tau NH_2, \gamma CNC$	
		289 w $\delta CNH, \omega NH_2, \tau NH_2$	
		355 w $\omega NH_2, \gamma CNH$	
	402 w	$\delta NCN$	
	407 w	$\delta NCN$	
	417 w	$\delta NCN, \delta NCO, \nu CN$	
434 m	430 s	430 m $\delta_s PO_3$	
		440 s $\delta_s PO_3$	
460 w	459 w	456 s $\gamma CNH, \tau NH_2$	
509 w	501 w	$\delta_{as} PO_3$	
542 s	540 m	543 w $\delta_{as} PO_3$	
567 m	566 m	567 m $\gamma CNH, \tau NH_2$	
598 m	591 m	$\gamma CNH, \tau NH_2$	
669 w		633 w ?	
685 w	690 w	$\delta NCO, \delta NCN, \delta CNC$	
715 w	716 w	715 m $\delta NCO, \delta NCN, \delta CNC$	
733 w	733 w	$\pi CN_3, \pi N_2CO$ mimo fázi	
763 w	763 w	763 w $\gamma CNH; \pi N_2CO, \pi CN_3$ ve fázi	
831 w	830 w	$\gamma CNH, \pi N_2CO$	
908 s	904 s	905 m $\nu PO(H)$	
938 w	937 m	938 m $\rho HN_2, \delta CNC, \nu CN, \delta NCN$	
1006 s	1003 s	1004 s $\delta PH$	
1029 m	1029 s	1029 s $\nu_s PO_2$	
1039 sh	1039 sh	1039 s $\nu_s PO_2$	
	1051 m	1052 s $\nu_s CN_3, \rho NH_2, \delta CNH, \nu_s PO_2$	
	1101 w	1095 w ?	
1152 m	1149 m	1140 w $\nu_{as} PO_2, \rho NH_2, \nu_s N_2CO, \nu CN_3$	
1220 m	1216 m	1217 w $\delta POH$	
1378 w	1367 m	1382 w $\delta NH, \nu CN, \delta NCO, \rho NH_2$	
1461 w	1456 m	1463 w $\delta NH, \delta NH_2, \nu CN_3, \nu N_2CO$	
	1557 m	1546 w $\delta NH_2, \delta NH, \nu CN_3, \nu N_2CO$	
1604 m	1600 m	1605 w $\delta NH_2, \delta NH, \nu CN_3, \nu N_2CO$	
1637 m	1634 m	1637 w $\delta NH_2, \delta NH, \nu CN_3, \nu N_2CO$	
1692 s	1692 m	1688 w $\delta NH_2, \nu CN_3$	
1740 m	1738 m	1738 w $\delta NH_2, \nu CN_3, \delta CN_3, \delta CNH$	
1750 sh	1750 sh	1745 w $\nu N_2CO, \delta N_2CO, \delta NH_2, \delta CNH$	
	2310 mb	$\nu N-H(...O)$	
2419 w	2418 m	2418 s $\nu PH$	
		2467 w $\nu N-H(...O)$	
	2795 mb	$\nu O-H(...O)$	
2826 mb		} $\nu N-H(...O)$	
3189 mb	3181 mb		3189 wb
			3236 wb
3307 mb			3315 wb
	3341 mb		
3413 mb	3406 mb		



dihydrogenfosforečnan guanylmočoviny(1+) –  $guH_2PO_4$

Dihydrogenfosforečnan guanylmočoviny(1+) vzniká v roztocích dikyandiamidu s dvojnásobným až trojnásobným stechiometrickým nadbytkem kyseliny fosforečné. Jeho vibrační spektra jsou uvedena na *obrázku 50* a jejich podrobný popis je uveden v *tabulce 28*. Elementární analýza: C 12,51% (12,01%), H 4,43% (4,53%), N 27,34% (28%) a P 14,55% (14,81%) potvrdila předpokládanou stechiometrii soli.



*Obrázek 50: FTIR a FT Ramanovo spektrum  $guH_2PO_4$*

Tabulka 28: Popis a interpretace vibračních spekter  $guH_2PO_4$

dihydrogenfosforečnan guanylmočoviny(1+) - $guH_2PO_4$			
spektra IR DRIFTS transmisní		Raman	interpretace
		128 w	mřížkový mód
		159 w	mřížkový mód
		175 w	$\gamma CNH$ , $\tau NH_2$ , $\gamma CNC$
		273 w	$\delta CNH$ , $\omega NH_2$ , $\tau NH_2$
		360 m	$\nu_2 PO_4$
402 w	402 w	397 m	$\nu_2 PO_4$
435 w	434 w	434 s	$\delta NCN$
447 w	446 w	447 s	$\delta NCN$ , $\delta NCO$ , $\nu CN$
		482 w	?
519 w	510 s	526 w	$\nu_4 PO_4$
549 s	542 s	562 w	$\gamma CNH$ , $\tau NH_2$ , $\gamma CNC$ , $\delta NCN$ , $\delta NCO$
610 m	605 sh		?
		632 w	$\delta NCO$ , $\delta NCN$ , $\delta CNC$
703 w	700 w	705 m	$\pi CN_3$ , $\pi N_2CO$ mimo fázi; $\delta NCO$ , $\delta NCN$ , $\delta CNC$
	723 w		$\pi CN_3$ , $\pi N_2CO$ mimo fázi; $\delta NCO$ , $\delta NCN$ , $\delta CNC$
		732 w	$\gamma CNH$ ; $\pi N_2CO$ , $\pi CN_3$ ve fázi
766 w	766 w	777 w	$\gamma CNH$ , $\pi N_2CO$
		821 w	?
878 m	876 m		?
		912 s	$\nu_1 PO_4$
930 w	928 sh	932 s	$\rho HN_2$ , $\delta CNC$ , $\nu CN$ , $\delta NCN$
968 s	950 m		$\nu_3 PO_4$
		1001 s	$\nu_3 PO_4$
1055 sh	1051 sh	1052 m	$\rho NH_2$ , $\nu CN$
1093 s	1080 m	1084 m	$\nu_3 PO_4$
1120 s	1132 sh	1120 m	$\rho HN_2$ , $\nu CN_3$
1242 m	1233 m	1283 w	$\delta POH$
1355 m	1350 w	1350 w	$\delta NH$ , $\nu CN$ , $\delta NCO$ , $\rho NH_2$
1465 w	1457 w	1464 w	$\delta NH$ , $\delta NH_2$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1540 sh	1538 sh	1531 w	$\delta NH_2$ , $\delta NH$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1597 s	1591 m	1590 w	$\delta NH_2$ , $\delta NH$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1640 w	1636 w	1641 w	$\delta NH_2$ , $\delta NH$ , $\nu CN_3$ , $\nu N_2CO$
1700 s	1694 m	1681 w	$\delta NH_2$ , $\nu CN_3$
1740 s	1739 m	1734 w	$\delta NH_2$ , $\nu CN_3$ , $\delta CN_3$ , $\delta CNH$
2347 w	2334 w		$\nu O-H(...O)$
2370 wb	2377 wb		$\nu O-H(...O)$
2800 mb	2804 wb		
3190 mb	3187 w	3209 w	} $\nu N-H(...O)$
3300 mb	3300 wb	3244 w	
3340 mb	3341 wb	3315 w	
3415 mb	3412 wb	3408 w	

### 4.3: Studium nelineárních optických vlastností připravených látek

U vzorků všech popsaných látek, s výjimkou těch prokazatelně centrosymetrických, byla změřena účinnost SHG. Látky, jež vykazovaly měřitelnou účinnost, jsou uvedeny v tabulce 29.

Tabulka 29: Výsledky měření účinnosti SHG

označení látky	účinnost SHG ( <i>KDP</i> = 1)	
	rozetřené vzorky - orientační měření	frakce 75-120 $\mu\text{m}$
<b><i>solí p-nitrofenylbiguanidia</i></b>		
pnHtart	<b>0,28</b>	<b>0,51</b>
pn(Htart) <sub>2</sub>	0,01	-
<b><i>solí m-nitrofenylbiguanidia</i></b>		
(mn) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	0,02	-
mnH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>0,87</b>	<b>1,98</b>
mnHtart	<b>0,11</b>	<b>0,35</b>
<b><i>solí 2,4-diaminoquinazolinia</i></b>		
quinCl.2H <sub>2</sub> O	0,03	-
quinNO <sub>3</sub>	0,01	-
<b><i>sůl guanylmočoviny(1+)</i></b>		
guH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	<b>19,1</b>	<b>3,04</b>

Pro látky, jejichž účinnost při orientačním měření dosáhla alespoň 10% KDP, bylo provedeno ještě měření polykrystalické frakce o definované velikosti. K výsledkům tohoto měření je třeba podotknout, že se nejedná o upřesnění dříve získaných hodnot, ale o poněkud odlišné uspořádání experimentu.

Uspořádání měřicí aparatury bylo při obou měřeních shodné. Pro první, orientační měření byly použity vzorky jemně rozetřené v achátové misce, pro druhé pak jen jistá frakce krystalitů týchž, avšak ještě mnohem jemněji rozetřených vzorků, o definovaném rozmezí velikostí (75-120  $\mu\text{m}$ ). Není tedy třeba vůbec uvažovat o vlivech případné kontaminace či nehomogenity použitých vzorků nebo podobných systematických chybách mezi měřeními - pozorované významné rozdíly v účinnostech SHG jdou na vrub především rozdílné velikosti částic.

Ze způsobů přípravy látek pro uvedená měření vyplývá, že v prvním případě byly sice použity velikostně nejednotné práškové vzorky, ale průměrná velikost jejich částic byla jistě vyšší než při druhém měření.

O závislosti účinnosti SHG na velikosti studovaných částic dosti podrobně pojednává Encyklopedie materiálů [2]. Pro aplikace látek v NLO je poznání této závislosti velmi důležité. Encyklopedie zavádí pojem *phase matching*, označující situaci, při níž dojde v důsledku vhodného poměru velikosti krystalitů a vlnové délky budícího záření k výraznému zesílení SHG. Podle vývoje účinnosti SHG v závislosti na velikosti částic materiály dále třídí.

Z výsledků výše uvedených měření by bylo možno odhadovat, že soli nitrofenylbiguanidia budou mít vyšší účinnost SHG při malém rozměru částic, zatímco pro dobrou účinnost solí guanylmočoviny budou výhodnější větší rozměry částic. Takové úvahy však bude třeba, již mimo rámec této práce, podložit měřeními SHG pro celé série frakcí těchto vzorků o různých rozměrech krystalitů.

Měření účinnosti SHG přineslo několik zajímavých výsledků – čtyři ze solí (v *tabulce 29* zvýrazněny tučně) mají účinnost srovnatelnou s komerčně vyráběnými anorganickými materiály pro nelineární optiku. Sůl **guH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** vykazuje dokonce účinnost srovnatelnou s močovinou. V případě této látky je tedy, zejména s přihlédnutím k její ochotné krystalisaci a dobrým materiálovým vlastnostem, uvažování o aplikaci v NLO dosti reálné.

Teploty tání těchto čtyř materiálů (*tabulka 30*) potvrzují také jejich tepelnou odolnost, jež je dalším nutným předpokladem pro případné aplikace v NLO.

Dalším krokem ve výzkumu vybraných materiálů tedy bude, vedle výše uvedeného, také získání jejich velkých monokrystalů a podrobnější studium SHG jakožto anisotropní vlastnosti.

*Tabulka 30: Teploty tání solí s vysokou účinností SHG*

označení látky	teplota tání [°C]
pnHtart	230
<b>mnH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	195
mnHtart	215
<b>guH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub></b>	183

## 5. ZÁVĚR

Bylo připraveno a charakterisováno sedmnáct nových solí. Jejich přehled je uveden v *tabulce 31*. Dále byla provedena rentgenová strukturní analýza pěti z těchto nově připravených solí a také tři již známých, avšak strukturně nepopsaných látek – *tabulka 32*.

*Tabulka 31: Přehled nově popsanych solí*

<b><i>solí p-nitrofenylbiguanidia</i></b>	
pn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dusičnan <i>p</i> -nitrofenylbiguanidia (2+)
pnH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	hydrogenfosforitan <i>p</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
(pn) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	fosforitan <i>p</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
pn(Htart) <sub>2</sub>	L-hydrogenvínan <i>p</i> -nitrofenylbiguanidia (2+)
pnHtart	L-hydrogenvínan <i>p</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
<b><i>solí m-nitrofenylbiguanidia</i></b>	
mnNO <sub>3</sub>	dusičnan <i>m</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
(mn) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	fosforitan <i>m</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
mnH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	dihydrogenfosforečnan <i>m</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
mnHtart	L-hydrogenvínan <i>m</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
<b><i>solí o-nitrofenylbiguanidia</i></b>	
(on) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	fosforitan <i>o</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
(on) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	hydrogenfosforečnan <i>o</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
onH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	dihydrogenfosforečnan <i>o</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
onHtart	L-hydrogenvínan <i>o</i> -nitrofenylbiguanidia (1+)
<b><i>sůl p-kyanofenylbiguanidia</i></b>	
pc(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dusičnan <i>p</i> -kyanofenylbiguanidia (2+)
<b><i>solí 2,4-diaminoquinazolinia</i></b>	
quinNO <sub>3</sub>	dusičnan 2,4-diaminoquinazolinia (1+)
(quin) <sub>2</sub> tart	L-vínan 2,4-diaminoquinazolinia (1+)
<b><i>sůl guanylmočoviny(1+)</i></b>	
guH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	hydrogenfosforitan guanylmočoviny (1+)

*Tabulka 32: Přehled látek, u nichž byla provedena rentgenová strukturní analýza*

zkratka	symetrie	zkratka	symetrie
pnfbg.H <sub>2</sub> O	C	pc(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C
mnfbg.H <sub>2</sub> O	C	quinCl.2H <sub>2</sub> O	N
(pn) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	C	(quin) <sub>2</sub> tart	N
mnHtart	N	guH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	N

*poznámka: C značí centrosymetrické uspořádání struktury, N necentrosymetrické*

Soli nitrofenylbiguanidia se kromě několika výjimek ukázaly jako nepříliš perspektivní skupina z hlediska možných aplikací v nelineární optice. Mnohé nevykazují měřitelné generování druhé harmonické frekvence, jiné dokonce krystalisují v centrosymetrickém uspořádání a tedy hledané nelineární optické vlastnosti ani nemohou mít.

Vlastnosti těch, které vykazovaly SHG, jako je stabilita na vzduchu a světle, snadná příprava a relativní tepelná odolnost jsou sice pro možnost aplikací slibné, avšak samotné hodnoty účinnosti SHG nejsou ve srovnání s komerčně dostupnými materiály významné.

Z celé skupiny těchto látek se jako zajímavé pro případné aplikace v NLO ukazují toliko fosforečnan *m*-nitrofenylbiguanidia a vinyly *p*- a *m*- nitrofenylbiguanidia, stále však nedosahující v účinnosti generování druhé harmonické frekvence ani úrovně KDP.

Soli *p*-kyanofenylbiguanidia nemají vzhledem k nesnadnému získávání krystalů, obecné nestabilitě a v popsáném případě i vzhledem k centrosymetrickému uspořádání pro nelineární optiku žádný význam.

Vybrané soli 2,4-diaminoquinazolinia by vzhledem ke své velmi ochotné krystalisaci a dobrým materiálovým vlastnostem (jak již byly zmíněny u solí nitrofenylbiguanidia) mohly být pro NLO využity, opět však je zde problém nízkých hodnot účinnosti SHG, zcela nesrovnatelných s běžně používanými komerčně dostupnými materiály (pod 10% KDP).

Soli guanylmočoviny se oproti ostatním skupinám jeví z hlediska NLO podstatně zajímavější, zejména hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+), jenž byl v předkládané práci popsán včetně rentgenové strukturní analýzy, má velmi slibné hodnoty generování SHG a i jeho materiálové vlastnosti jsou velmi příznivé. Schopnost vytvářet velké monokrystaly jej předurčuje k dalšímu zkoumání, zejména pak se nabízí otázka orientace takových krystalů a studia anisotropie vybraných vlastností (např. SHG, protonové vodivosti).

## 6. SOUHRN

V předložené diplomové práci bylo popsáno sedmnáct nových látek - solí substituovaných derivátů biguanidu, 2,4-diaminoquinazolinu nebo guanylmočoviny. Tyto soli byly identifikovány pomocí vibrační spektroskopie a elementární analýsy. U pěti z nich byla charakterisace završena rentgenovou strukturní analýsou.

Vibrační spektra solí guanylmočoviny byla podrobně popsána pomocí kvantově chemických výpočtů vibračních projevů molekul kationtů.

Výchozí base pro přípravu solí byly syntetisovány dle literatury nebo v analogii s ní a byly charakterisovány běžnými analytickými metodami (NMR, hmotnostní spektrometrie atd.). Byla provedena rentgenová strukturní analýsa tří sice již známých, avšak touto metodou nepopsaných látek.

U všech připravených materiálů, s výjimkou těch prokazatelně centrosymetrických, byla změřena účinnost SHG. Čtyři sloučeniny vykazovaly účinnost srovnatelnou s komerčně dostupnými materiály pro NLO a budou dále podrobněji prostudovány.

Vytčené cíle dipomové práce byly splněny.

## 7. CITOVANÉ PRAMENY

- [1] M. Horák, D. Papoušek: *Infračervená spektra a struktura molekul*, **1976**, Academia Praha.
- [2] D. Bloor: *Encyklopedia of Materials: Science and Technology, Molecular Nonlinear Optical Materials*, **2001**, www.sciencedirect.com.
- [3] L. Li, H. Yang, Y. Song, H. Hou, Y. Fan: *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, *359*, 2135-2140.
- [4] S. K. Park, J. Y. Do, J. J. Ju, S. Park, M. Kim, M. H. Lee: *Materials Lett.*, **2005**, *59*, 2872-2875.
- [5] P. S. Patil, S. M. Dharmaprakash, H. K. Fun, M. S. Karthikeyan: *J. Cryst. Growth*, **2006**, *297*, 111-116.
- [6] I. Asselberghs, Y. Zhao, K. Clays, A. Persoons, A. Comito, Y. Rubin: *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *364*, 279-283.
- [7] W. H. Thompson, M. Blanchard-Desce, V. Alain, J. Muller, A. Fort, M. Barzoukas, J. T. Hynes: *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 3766-3771.
- [8] T.N.Guru Row: *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 81-100.
- [9] S. K. Kurtz, T. T. Perry: *J. Applied Physics*, **1968**, *39*, 3798-3813.
- [10] Ch. B. Aakeröy, P. B. Hitchcock, B. D. Moyle, K. R. Seddon: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1856-1859.
- [11] Y. Porter, K. M. Ok, N. S. P. Bhuvanesh, P. S. Halasyamani: *Chem. Mater.*, **2001**, *13(5)*, 1910-1915.
- [12] J. Baran, S. Debrus, M. May, H. Ratajczak: *Bulletin of the Polish academy of sciences chemistry*, **2000**, *48*, 113-116.
- [13] <http://www.upce.cz/priloha/kant-modernimaterialy>.
- [14] D. Xue, S. Zhang: *J. Phys. Chem A*, **1997**, *101*, 5547-5550.
- [15] H. Nobutoki, H. Koezuka: *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 3762-3768.
- [16] O. Y. Borbulevych, R. D. Clark, A. Romero, L. Tan, M. Y. Anpitin, V. N. Nesterov, B. H. Cardelio, C. E. Moore, M. Sanghadasa, T. V. Timofeeva: *J. Mol. Struct.*, **2002**, *604*, 73-86.
- [17] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong: *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 1217-1253.
- [18] W. Wu, Z. L. Zhang, X. Y. Zhang: *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, **2005**, *14 (1)*, 61-65.



- [19] T. V. Timofeeva, V. N. Nesterov, R. D. Clark, B. Penn, D. Frazier, M. Y. Antipin: *Journal of Molecular Structure*, **2003**, 647 (1-3), 181-202.
- [20] A. S. H. Hameed, G. Ravi, M. D. M. Hossain, P. Ramasamy: *J. Cryst. Growth*, **1999**, 204, 333-340.
- [21] S. Mukerji, T. Kar: *Materials Research Bulletin*, **1998**, 33(4), 619-626.
- [22] T. Sasaki, A. Yokotani, K. Fujioka, T. Yamanaka, S. Nakai: *Nonlinear Optics of Organic and Semiconductors*, **1989**, 36, 206-209.
- [23] C. A. Langhoff: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1990**, 173, 677-682.
- [24] J. Zyss, J. Pecaut, J. P. Levy, R. Masse: *Acta Cryst.*, **1993**, B49, 334-342.
- [25] Z. Macháčková: *Diplomová práce*, Katedra anorganické chemie PřF UK Praha, **2002**.
- [26] I. Matulková: *Disertační práce*, Katedra anorganické chemie PřF UK Praha, **2007**.
- [27] E. Bamberger, W. Dieckmann: *Ber.*, **1892**, 25, 543.
- [28] S. S. Guha, P. C. Guha, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **1952**, 11B, 374-376.
- [29] W. M. Watkins, J. D. Chulay, D. G. Sixsmith, H. C. Spencer, R. E. Howlles: *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **1987**, 39(4), 261-265.
- [30] A. A. Aroyan, T. R. Ovsepyan, I. N. Nikolaeva, *Armyanskii Khimicheskii Zhurnal*, **1971**, 24(9), 822-827.
- [31] G. Moinet, D. Cravo: (*Merck Patent G.m.b.H., Germany*) *PCT Int. Appl.*, **2002**, application WO 2002-EP3119 20020320.
- [32] G. Lugaro, G. Torti, G. Giannattasio, G. Perani: *Archivio Italiano di Patologia e Clinica dei Tumori, Univ. Milan, Milan, Italy*, **1967**, 10(3-4), 211-222.
- [33] P. A. Gembitskii, K. M. Efimov, S. V. Martynenko: (*Obshchestvo s Ogranichennoi Otvetstvennost'yu "Mezhdunarodnyi Institut Ekologo-Tekhnologicheskikh Problem", Russia*) *Russ.*, **2004**, application RU 2239629 C1 20041110.
- [34] H. Ishikawa, K. Yasumura, H. Tsubouchi, Y. Higuchi, H. Tamaoka: (*Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd., Japan*) *Eur. Pat. Appl.*, **1992**, application EP 92-105776 19920403.
- [35] P. N. Edwards, M. S. Large: (*Imperial Chemical Industries PLC, UK*) *Eur. Pat. Appl.*, **1984**, application EP 84-302927 19840501.
- [36] T. Suyama, T. Soga, K. Miyauchi: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1989**, 5, 884-887.

- [37] B. Braemer, R. Boettger, G. Dittrich, G. Krause, M. Klepel, H. Lehmann, H. Werchan: (*Chemische und Pharmazeutische Fabriken, Germany*). *Ger. (East)*, **1992**, application DD 88-317000 19880622.
- [38] L. A. Sirenko, S. N. Solodushenkov, N. M. Stetsenko, V. V. Arendarchuk, V M. Chernousova, A M. Korsun, *Tsvetenie Vody*, **1969**, 2, 197-206.
- [39] K. B. Anderson, R. A. Franich, H. W. Kroese, R. Meder: *Polyhedron*, **1995**, 14(9), 1149-1153.
- [40] G. Singh, G. Kaur, Gurmeet: *13th International Corrosion Congress, Proceedings*, **1996**, Nov. 1996 Melbourne.
- [41] A. Maitra, G. Singh, B. B. Chakraborty, Bhaskar Bijoy: *Proc. - Int. Congr. Met. Corros.*, **1984**, 4, 120-124.
- [42] K. Yuzuriha, Y. Imamura, Y. Arita: (*Sumitomo Bakelite Co., Ltd., Japan*) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **2006**, application JP 2006192578 A 20060727.
- [43] D. C. Boils-Boissier, M. P. Breton, J.W. Thomas, D. R. Titterington, J. H. Banning, H. B. Goodbrand, J. D. Wuest, M. E. Perron, H. Duval: (*Xerox Corporation, USA*) *U.S. Pat. Appl. Publ.*, **2004**, application US 2004060474 A1 20040401.
- [44] H. Harashina: (*Polyplastics Co., Ltd., Japan*) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **2004**, application JP 2002-378455 20021226.
- [45] H. Harashina: (*Polyplastics Co., Ltd., Japan*) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **2004**, application JP 2002-378186 20021226.
- [46] Ch. H. M. Moore: *Diss. Abstr. Int. B*, **1988**, 49(2), 385.
- [47] A. Syamal, Arunsankar: *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B*, **1969**, 24(12), 1514-1517.
- [48] P. Ray: *Chem. Rev.*, **1961**, 61, 313-359.
- [49] D. V. Kryl'skii, Kh. S. Shikhaliev, M. M. Liberman, A. S. Solov'ev: *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **2003**, 46(5), 108-111.
- [50] *Cambridge Crystallographic Data Centre*, 12 Union Road, Cambridge CB21 EZ, UK (fax: +44 1223 336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [51] F. H. S. Curd, F. L. Rose: *Journal of the Chemical Society*, **1946**, 362-366.
- [52] J. Sakai, M. Uohama: (*Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan*) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1999**, application JP 11071339 A 19990316.
- [53] S. Mayer, D. A. Daigle, E. D. Brown, J. Khatri, M. G. Organ: *Journal of Combinatorial Chemistry*, **2004**, 6 (5), 776-782.

- [54] O. LeBel, T. Maris, H. Duval, J. D. Wuest: *Canadian Journal of Chemistry – Revue Canadienne de Chimie*, **2005**, 83(6), 615-625.
- [55] Y. Yuki, K. Sumiyoshi, *Nagoya Kogyo Daigaku Gakuho*, **1975**, 27, 239-242.
- [56] W. Zerweck, W. Kunze: (*I. G. Farbenindustrie AG, Germany*), **1943**, application DE 737931 19430701.
- [57] X. Zhang, D. Shen, X. Zhang, L. Chen, Z. Dai, K. Shu: *Yaoxue Xuebao*, **1981**, 16(11), 877-880.
- [58] F. H. S. Curd, J. K. Landquist, F. L. Rose: *Journal of the Chemical Society*, **1947**, 775-783.
- [59] G. H. Hitchings, E.A. Falco, K.W.Ledig: (*Wellcome Foundation Ltd.*), **1962**, application DE 1125930 19620322.
- [60] N. V. Harris, Ch. Smith, K. Bowden: *Journal of Medicinal Chemistry*, **1990**, 33(1), 434-444.
- [61] J. Davoll, A. M. Johnson: *Journal of the Chemical Society, section C*, **1970**, 8, 997-1002.
- [62] E. Vopicka, N. A. Lange: *Journal of the American Chemical Society*, **1935**, 57, 1068-1070.
- [63] S. Seto (*Chisso Asahi Fertilizer Co., Ltd.*) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1973**, application: JP 71-43943 19710621.  
71-B. V. Lotsch and W. Schnick: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2967-2969.
- [64] R. K. Graupner, J. D. Hultine, J. A. Van Vechten: (*Graupner, Robert, K., USA; Hultine, J., Dustin; Van Vechten, James, Alden*) *PCT Int. Appl.*, **2005**, application WO 2005108289 A2 20051117.
- [65] I. V. Mendenhall: (*Autoliv Asp, Inc., USA*) *PCT Int. Appl.*, **2002**, application WO 2002040430 A2 20020523.
- [66] E. Chikwana, A. Otoikhian, R. H. Simoyi, Reuben H.: *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, 108(52), 11591-11599.
- [67] J. Eloranta: *Suomen Kemistilehti B*, **1960**, 33B, 193-6.
- [68] M.Scoconi, E.Polo, V.Bertolasi, V.Carassiti, G.Bertelli: *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2*, **1991**, 1619.
- [69] J.Bigeon: *Peintures, Pigments, Vernis*, **1951**, 167-16.
- [70] L. K. Ritchie: *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, **2003**, VE59(9), 1296-1298.

- [71] N. Srinivasan, R. K. Rajaram: *Zeitschrift für Crystallographie*, **1997**, 212, 311-312
- [72] *Omnisc version 7.1*, Thermo Nicolet, Corporation Madison, WI, USA.
- [73] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97, Program for Refinement from Diffraction Data*, University of Gottingen, **1997**, Gottingen, Germany.
- [74] R. W. Hoof: *COLLECT Nonius*, **1998**, Delft, The Netherlands.
- [75] Z. Otwinowski, W. Minor: *Macromolecular Crystallography, Part A*, **1997**, 276, 307-326.
- [76] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori: *SIR92, J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, 27, 435.
- [77] A. L. Spek: *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7.
- [78] *MestReC 4.6.1.0*, MESTRELAB RESEARCH SL, Xose Pasin 6, 5C, 15706 Santiago de Compostela, Spain; [www.mestrec.com](http://www.mestrec.com).
- [79] O. Tomiček, *Kvantitativní analyza*, **1954**, SZN Praha, 3. vydání.
- [80] F. Billes, H. Endrédi, G. Keresztury: *J. Mol. Struct. (Teochem)*, **2000**, 183, 530.
- [81] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople: *Gaussian 03, Revision C.02*, **2004**, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [82] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland: *GaussView, Version 3.09*, **2003**, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [83] *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, NIST Standard Reference Database Number 101* Release 10, May **2004**, Editor: Russell D. Johnson III, <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vibscalejust.asp>.
- [84] *WINFIRST 3.57*, Mattson Instruments, Madison, WI, USA

## 8. SEZNAM PŘÍLOH

*Poznámka:* Materiál příloh je vzhledem ke své rozsáhlosti připojen pouze v elektronické podobě, jeho členění na příloženém kompaktním disku je následovné:

### 8.1: Infračervená a Ramanova spektra předložených látek

- 8.1.1: *p*-nitrofenylbiguanid a jeho soli – složka **pn**
- 8.1.2: *m*-nitrofenylbiguanid a jeho soli – složka **mn**
- 8.1.3: *o*-nitrofenylbiguanid a jeho soli – složka **on**
- 8.1.4: *p*-kyanofenylbiguanid a jeho soli – složka **pc**
- 8.1.5: 2,4-diaminoquinazolin a jeho soli – složka **quin**
- 8.1.6: soli guanylmočoviny(1+) – složka **gu**

Složky obsahují obrázky spekter ve formátu .pdf

### 8.2: Rentgenová strukturní analýza

- 8.2.1: *pnfbg*.H<sub>2</sub>O
- 8.2.2: *mnfbg*.H<sub>2</sub>O
- 8.2.3: *quinCl*.2H<sub>2</sub>O
- 8.2.4: *pn*H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>
- 8.2.5: *mn*(Htart)
- 8.2.6: *pc*(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 8.2.7: (*quin*)<sub>2</sub>tart.2H<sub>2</sub>O
- 8.2.8: *gu*H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>

Složky obsahují data o strukturách ve formátu .cif, jež je možno číst i v běžných textových prohlížečích typu *notepad* nebo *wordpad* a výpis nejdůležitějších údajů, případně další důležité poznámky, ve formě textového souboru.