

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie a fyzika materiálů



Tereza Němcová

Molekulární krystaly pro nelineární optiku – soli dusíkatých bází s kyselinou
seleničitou a kyselinou fosfornou

Molecular Crystals for Nonlinear Optics – Salts of Nitrogen-containing Bases with
Selenious Acid and Hypophosphorous Acid

Bakalářská práce

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

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

Praha, 2023

Prohlášení:

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

V Praze, 19. 5. 2023

Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D. za vedení a připomínky k bakalářské práci. Dále také prof. RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. za odborné konzultace, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za řešení krystalových struktur a Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, CSc. za změření práškových difraktogramů. V neposlední řadě také mé rodině za podporu při celém studiu.

Abstrakt

V rámci předkládané bakalářské práce byly studovány systémy kyseliny seleničité a kyseliny fosforné se šesti organickými bázemi (2-aminopyrimidin, 3-amino-1,2,4-triazol, 4-amino-1,2,4-triazol, 3,5-diamino-1,2,4-triazol, 2-aminoguanidin a biguanid) s ohledem na přípravu nových materiálů pro nelineární optiku. Šest nově vzniklých krystalických sloučenin bylo identifikováno a charakterizováno pomocí vibrační spektroskopie a RTG difrakce. Bohužel všechny z připravených látek mají ve své struktuře střed symetrie, a tudíž žádná z nich není vhodná pro generování druhé harmonické frekvence.

Abstract

In this bachelor thesis, systems of selenious acid and hypophosphorous acid with six organic bases (2-aminopyrimidine, 3-amino-1,2,4-triazole, 4-amino-1,2,4-triazole, 3,5-diamino-1,2,4-triazole, 2-aminoguanidine and biguanide) were studied as the source of new materials for nonlinear optics. The six prepared crystalline compounds were identified and characterized by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction. Unfortunately, all prepared salts contain a centre of symmetry in their structures, and therefore none of them are suitable for nonlinear optics especially the second harmonic generation.

Klíčová slova

Krystalová struktura, vibrační spektra

Keywords

Crystal structure, vibrational spectra

1 Obsah

1 Obsah	5
2 Seznam zkratk a symbolů	7
3 Úvod.....	9
3.1 Nelineární optika.....	9
3.2 Generování druhé harmonické frekvence	10
3.3 Materiály pro SHG.....	11
3.4 Použité kyseliny a báze.....	12
3.4.1 Kyselina seleničitá	13
3.4.2 Kyselina fosforová	14
3.4.3 2-aminopyrimidin	15
3.4.4 3-amino-1,2,4-triazol	16
3.4.5 4-amino-1,2,4-triazol	17
3.4.6 3,5-diamino-1,2,4-triazol	18
3.4.7 2-aminoguanidin	19
3.4.8 Biguanid.....	20
3.5 Cíl bakalářské práce.....	21
4 Experimentální část.....	22
4.1 Seznam použitých chemikálií	22
4.2 Postup přípravy krystalizačních roztoků.....	22
4.3 Použité metody měření	23
4.3.1 Vibrační spektroskopie	23
4.3.2 RTG difrakce	24
5 Výsledky a diskuse	25
5.1 Charakterizace solí kyseliny seleničité	25
5.1.1 Hemihydrát hydrogenseleničitanu 2-aminopyrimidina(1+)	25

5.1.2 Hydrogenseleničitan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+)	30
5.1.3 Hydrogenseleničitan 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+)	34
5.2 Charakterizace solí kyseliny fosforné	38
5.2.1 Monohdrát fosforanu 2-aminopyrimidinia(1+)	38
5.2.2 Fosforan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+)	42
5.2.3 Hemihdrát fosforanu 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+).....	46
5.3 Shrnutí.....	50
6 Závěr	54
7 Přehled bibliografických citací	55

2 Seznam zkratek a symbolů

2-AMP	2-aminopyrimidin
3-AT	3-amino-1,2,4-triazol
4-AT	4-amino-1,2,4-triazol
ADP	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
AmGua	2-aminoguanidin
BBO	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
BiGua	biguanid
3,5-DAT	3,5-diamino-1,2,4-triazol
DFT	teorie funkcionálu hustoty (density functional theory)
H ₂ sdba	4,4'-sulfonyldibenzoová kyselina
KDP	KH_2PO_4
MOF	metal organic framework
NLO	nelineární optika (nonlinear optics)
POM	3-methyl-4-nitropyridin-1-oxid
SHG	generování druhé harmonické frekvence (second harmonic generation)
2-AMP(1+)HSeO ₃ ·½H ₂ O	hemihydrát hydrogenseleničitanu 2-aminopyrimidinia(1+)
3-AT(1+)HSeO ₃	hydrogenseleničitan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+)
3,5-DAT(1+)HSeO ₃	hydrogenseleničitan 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+)
2-AMP(1+)H ₂ PO ₂ ·H ₂ O	monohydrát fosforanu 2-aminopyrimidinia(1+)
3-AT(1+)H ₂ PO ₂	fosforan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+)
3,5-DAT(1+)H ₂ PO ₂ ·½H ₂ O	hemihydrát fosforanu 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+)

Symbole použitých veličin

d	délka vazby
E	intenzita elektrického pole
k	velikost vlnového vektoru
$m_{\text{báze}}$	hmotnost příslušné báze
m_{kys}	hmotnost příslušné kyseliny
P	polarizace
t	čas
ϵ_0	permitivita vakua
χ	magnetická susceptibilita
ω	úhlová frekvence

Poznámka: Pokud je symbol veličiny uveden tučně, jedná se o vektor dané veličiny.

Symbole použité k popisu spekter

m	středně intenzivní (medium)
s	velmi intenzivní (strong)
sh	ramínko (shoulder)
w	málo intenzivní (weak)

3 Úvod

3.1 Nelineární optika

Jak již plyne z jejího názvu, nelineární optika (NLO) je oblast fyziky věnující se nelineárním optickým jevům. Při lineárních optických jevech optické vlastnosti látky nezávisí na intenzitě světla, platí princip superpozice a dva světelné paprsky se při jejich zkřížení vzájemně neovlivní. Oproti tomu v NLO se veličiny popisující materiál mění s intenzitou světla, princip superpozice neplatí a dva protínající se paprsky spolu interagují.¹

Jelikož jsou nelineární optické jevy pozorovatelné až při vysokých světelných intenzitách, došlo ke zrodu této oblasti až po zkonstruování prvního laseru v roce 1960². Prvním provedeným experimentem bylo generování druhé harmonické frekvence (SHG) v roce 1961, které provedli P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters a G. Weinreich³. V dalších letech bylo dosaženo také generování třetí harmonické frekvence a generování součtové a rozdílové frekvence². V dnešní době se nelineární optika používá například ke konstrukci koherentních zdrojů dalších vlnových délek¹.

V klasické (lineární) optice je závislost vektoru polarizace \mathbf{P} materiálu na vektoru intenzity \mathbf{E} aplikovaného pole lineární⁴. Pokud budou tyto dva vektory rovnoběžné, lze tuto závislost vyjádřit vztahem

$$\mathbf{P}^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}, \quad (1)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a $\chi^{(1)}$ je susceptibilita (prvního řádu) daného materiálu¹. Za předpokladu, že látka opětuje odezvu okamžitě a nedochází ke ztrátám a disperzi záření, lze celkovou polarizaci v závislosti na intenzitě záření rozvinout v mocninnou řadu a popsat vztahem

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots) = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \quad (2)$$

čímž získáme výrazy pro polarizace i -tého řádu $\mathbf{P}^{(i)}$ (cit. ⁴).

3.2 Generování druhé harmonické frekvence

Pokud bude intenzita světla popsána rovnicí

$$E = E_0 \sin(\omega t), \quad (3)$$

pak po dosazení do vztahu pro polarizaci druhého řádu $P^{(2)}$ plynoucího z rovnice (2) a použitím goniometrické identity $\cos(2x) = 1 - 2\sin^2(x)$ dostáváme vztah

$$P^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \cos(2\omega t), \quad (4)$$

ve kterém je vidět, že se tato polarizace skládá ze dvou složek. Jedna složka obsahující část $\cos(2\omega t)$ říká, že pole bude vyzařováno o frekvenci dvojnásobné (2ω), než byla frekvence původního pole (ω). Bude tedy generována druhá harmonická frekvence⁵. Zbylá část vztahu (4) vede k procesu zvanému optické usměrnění, při kterém se v materiálu vytváří elektrostatické pole⁴. Analogickým způsobem lze postupovat i při výpočtu polarizace třetího řádu, kde ve vztahu bude figurovat trojnásobná frekvence (3ω). Tomuto jevu pak říkáme generování třetí harmonické frekvence⁵.

Aby materiál vykazoval nelineární optické jevy druhého řádu, je nutné, aby jeho susceptibilita druhého řádu $\chi^{(2)}$ byla nenulová⁴. Susceptibilita je pro obecný anizotropní materiál popsána tenzorem (v případě susceptibility druhého řádu se jedná o tenzor 3. řádu, který má 3^3 tedy 27 složek). Pokud je materiál nějakým způsobem symetrický, mohou být některé prvky tohoto tenzoru nulové či shodné s jinými¹ tzv. Kleinmanova podmínka symetrie⁴. Pokud má materiál dokonce střed symetrie bude susceptibilita druhého (a obecně každého sudého) řádu nulová. Aby tedy látka umožňovala generování druhé harmonické frekvence, pak jedna z podmínek říká, že nesmí být centrosymetrická².

Dalším požadavkem, který musí být pro SHG splněný, je, aby velikost vlnového vektoru vznikající vlny k_2 byla rovna dvojnásobku velikosti vlnového vektoru dopadající vlny k_1 . Tento předpoklad je nazýván podmínkou sfázování a plyne z něj, že index lomu pro frekvenci 2ω musí být stejný jako index lomu pro frekvenci ω . Této podmínky však v izotropních materiálech nelze dosáhnout. Je tedy nutné použít například anizotropní materiály a vhodně polarizované interagující vlny či příhodně natočit krystal nebo zvolit vhodnou vlnovou délku vstupního záření.¹

3.3 Materiály pro SHG

Prvním materiálem použitým ke generování druhé harmonické frekvence byl v roce 1961 křemen². Jeho ozařováním rubínovým laserem o vlnové délce 694,2 nm byla generováno záření o vlnové délce 347,1 nm (tedy o dvojnásobné frekvenci dopadajícího záření). V následujících letech došlo v oblasti nelineární optiky k velkému rozmachu. Nejenže se mnohonásobně zvýšila účinnost generování druhé harmonické frekvence, ale také se velmi rozrostlo spektrum používaných materiálů⁶.

Z anorganických materiálů se v dnešní době používají například LiNbO_3 , KNbO_3 , KH_2PO_4 (tzv. KDP), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (tzv. ADP), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (tzv. BBO), BaTiO_3 , NH_4HSeO_4 či Te_2SeO_7 . Z organických látek našla své uplatnění v SHG například močovina. Dále pak látky ze skupiny nitroanilinů (např. 2-methyl-4-nitroanilin) či látky mající ve své struktuře heteroatomy (např. 3-methyl-4-nitropyridin-1-oxid tzv. POM). KDP, močovina, α -křemen a POM se používají jako standardy. Hodnoty účinnosti SHG jsou relativní a vztahují se k zvolenému standardu. Volba standardu závisí jednak na zvolené vlnové délce budícího záření a jednak na metodě měření SHG, v neposlední řadě i na účinnosti SHG měřeného materiálu.⁷

Pro SHG se také využívají molekulární krystaly vzniklé kombinací organických molekul s anorganickými anionty. Ve vzniklých materiálech dochází ke spojení vlastností obou těchto částí – organické molekuly vystupují jako nositelé NLO vlastností, zatímco aniont slouží k lepší optické a teplotní odolnosti vzniklých krystalů. V takto připravených strukturách dochází k celé řadě intermolekulárních interakcí. Nejdůležitějšími z nich jsou vodíkové vazby, které mají jednak vliv na uspořádání molekul a iontů v krystalu a jednak stabilizují krystalickou mřížku, což vede ke zlepšení NLO vlastností látky⁷. Příkladem takto vytvořených látek je dihydrogenfosforečnan 4-hydroxypyridinu⁸.

Pro zlepšování vlastností již existujících látek či k vytváření vhodných látek nových se využívají různé postupy, mezi které patří například vytváření MOF „Metal Organic Frameworks“, při kterém dochází ke zkombinování přínosných vlastností kovů (dobrá chemická a fyzikální odolnost a stabilita) s kvalitami organických ligandů (rychlá odpověď na optickou excitaci a významné NLO vlastnosti podpořené možnými změnami struktury či funkčních skupin). V takto vytvořených materiálech potom dochází k přenosům náboje mezi kovem a ligandem, což je důležité pro generování druhé

harmonické frekvence. Vzniku struktur bez středu symetrie se zde dosahuje například koordinací chirálních ligandů na ionty kovu.⁹

Další z využívaných strategií pro přípravu SHG materiálů je „push-pull“ efekt. V molekule vzniklé spojením elektronově donorové a akceptorové skupiny pomocí π -konjugovaného můstku dochází k přenosu náboje mezi donorem a akceptorem, což opět vede k podpoření NLO vlastností¹⁰. Zmíněný efekt lze pozorovat například ve struktuře *p*-nitroanilinu⁷.

Neméně důležitou možností je i predikce látek vhodných pro generování druhé harmonické frekvence. Jedním z přístupů je využití tzv. teorie funkcionálu hustoty (DFT z angl. Density Functional Theory). Pomocí těchto kvantově-chemických výpočtů se dá určit elektronová struktura látky a také její optické vlastnosti, mezi které patří i SHG (např. predikce hodnot tenzoru susceptibility). Tato metoda je v dnešní době velmi oblíbená zejména kvůli velké časové úspoře.¹¹

Mezi aplikace SHG patří kromě generování nových frekvencí¹ také metody pro charakterizaci povrchových vlastností optických látek. Jelikož povrch všech materiálů (i těch, které mají uvnitř krystalu nějakou symetrii), není centrosymetrický, může právě zde docházet ke generování druhé harmonické frekvence. Změna SHG intenzity pak odráží morfologii povrchu. Tímto způsobem je možné rozlišovat různé povrchové struktury a určovat jejich vlastnosti⁴. V dnešní době dochází k rozvoji použití látek s nelineárními optickými vlastnostmi v elektronice například jako vysokorychlostní optické modulátory a spínače a v datových úložištích s vysokou hustotou zápisu⁹.

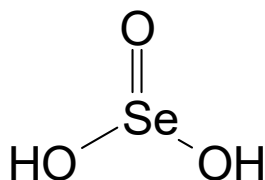
3.4 Použité kyseliny a báze

Látky zvolené pro přípravu molekulárních krystalů s možnými SHG vlastnostmi byly dvě anorganické kyseliny (kys. seleničitá a kys. fosforová) a šest organických bází (2-aminopyrimidin (2-AMP), 3-amino-1,2,4-triazol (3-AT), 4-amino-1,2,4-triazol (4-AT), 3,5-diamino-1,2,4-triazol (3,5-DAT), 2-aminoguanidin (AmGua) a biguanid (BiGua)). Jako nositelé NLO vlastností byly vybrány výše uvedené báze. Poskytují totiž velké množství solí s SHG vlastnostmi – například 3,5-DAT(1+)H₂PO₄ (cit. ¹²), (2-AMP)₃(H₃BO₃)₂ (cit. ¹³), BiGua(2+)(NO₃)₂ (cit. ¹⁴). Výběr uvedených anorganických kyselin byl také podpořen skutečností, že existuje řada jejich solí s SHG vlastnostmi (např. fosforan aminoguanidina či hydrogenseleničitan guanidina)¹⁵. Na základě těchto poznatků lze očekávat, že i krystaly, které by mohly vzniknout kombinací kyseliny

seleničité a fosforné a šesti uvedených organických aromatických bází, by svými vlastnostmi mohly být přínosné pro nelineární optiku.

3.4.1 Kyselina seleničitá

Kyselina seleničitá H_2SeO_3 (viz obrázek č. 1) je slabá anorganická kyselina¹⁶ dobře rozpustná ve vodě a ethanolu¹⁷. Její vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 1. Lze ji připravit krystalizací vodného roztoku SeO_2 . Další možností přípravy je oxidace selenu za přítomnosti kyseliny dusičné¹⁸. Lze ji oxidovat ozonem v silně kyselém prostředí na kyselinu selenovou či redukovat pomocí oxidu siřičitého nebo sulfanu na elementární selen¹⁶.



Obrázek 1 Strukturální vzorec kyseliny seleničité

Kyselina seleničitá se používá jako složka přípravků pro modření oceli (nejčastěji na zbraně)¹⁹. Dále pak jako oxidační činidlo²⁰ či v radiofarmakologii (pokud je součástí její struktury ^{75}Se)²¹. V neposlední řadě nachází uplatnění také v organické syntéze²².

Kyselina seleničitá vytváří dva typy solí: hydrogenseleničitany a seleničitany¹⁶. Jedním z nejvyužívanějších sloučenin je seleničitan sodný Na_2SeO_3 , který spolu se seleničitanem barnatým BaSeO_3 a zinečnatým ZnSeO_3 nalezl uplatnění ve sklářském průmyslu. Na_2SeO_3 se používá také jako hnojivo a v doplňcích stravy jak lidských, tak zvířecích jako zdroj selenu²³. Příklady anorganických látek odvozených od kyseliny seleničité, které jsou schopné generovat druhou harmonickou frekvenci jsou uvedené v tabulce č. 2. Ze solí kyseliny seleničité s organickými bázemi je to již zmíněný hydrogenseleničitan guanidinia ($0,3 \times \text{KDP}$ při 800 nm)¹⁵.

Tabulka 1 Vlastnosti kyseliny seleničité

Systematický název	Kyselina seleničitá
Sumární vzorec	H ₂ SeO ₃
Vzhled ¹⁷	Bílá krystalická látka
Molární hmotnost (g mol ⁻¹)	128,984
Bod tání ¹⁷	Rozkládá se při 70 °C
pK _{a1} (cit. ¹⁷)	2,62 (při 25 °C)
pK _{a2} (cit. ¹⁷)	8,32 (při 25 °C)

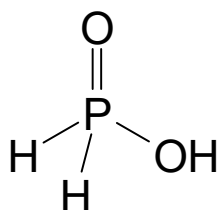
Tabulka 2 Vybrané anorganické soli kyseliny seleničité používané pro SHG

Látka	Rel. intenzita (× KDP)
Sc(H ₂ SeO ₃) ₃ (cit. ²⁴)	5,0
Lu ₃ F(SeO ₃) ₄ (cit. ²⁵)	2,5
Pb ₂ GaF ₂ (SeO ₃) ₂ Br (cit. ²⁶)	4,5
Pb ₂ NbO ₂ (SeO ₃) ₂ Br (cit. ²⁶)	1,4

3.4.2 Kyselina fosforová

Kyselina fosforová H₃PO₂ (viz obrázek č. 2) je středně silná jednosytná kyselina²⁷ dobře rozpustná ve vodě, ethanolu a diethyletheru¹⁷. Její vybrané vlastnosti jsou uvedené v tabulce č. 3. K její přípravě se používá v prvním kroku reakce bílého fosforu s vodou, čímž vznikne fosforanový aniont (H₂PO₂)⁻ (cit. ¹⁶). Následným přidáním hydroxidu barnatého a kyseliny sírové vzniká samotná kyselina fosforová²⁷.

Kyselina a její soli jsou redukční činidla. Této vlastnosti se využívá například u monohydrátu fosforanu sodného (NaH₂PO₂·H₂O), který se průmyslově používá k bezproudému pokovování niklem (dochází k redukci niklu z ox. stavu +II na 0). Při zahřívání se kyselina fosforová rozkládá na fosfan a kyselinu fosforitou nebo fosforečnou¹⁶.

**Obrázek 2** Strukturální vzorec kyseliny fosforové

Příkladem solí kyseliny fosforné schopných generovat druhou harmonickou frekvenci je $\text{BaSb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3\text{Cl}_2$ ($5 \times \text{KDP}$)²⁸ či již výše zmíněný hydrogenfosforan aminoguanidinia.

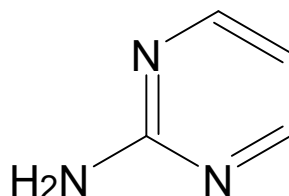
Tabulka 3 Vlastnosti kyseliny fosforné

Systematický název	Kyselina fosforná
Sumární vzorec	H_3PO_2
Vzhled ¹⁷	Hygroskopická krystalická látka nebo bezbarvá olejovitá kapalina
Molární hmotnost (g mol^{-1})	65,997
Bod tání ¹⁷	26,5 °C
$\text{p}K_a$ (cit. ²⁹)	1,23 (při 25 °C)

3.4.3 2-aminopyrimidin

2-aminopyrimidin (viz obrázek č. 3) je slabá organická báze obsahující ve své struktuře šestičlenný kruh se dvěma atomy dusíku, ve kterém dochází k silné delokalizaci π -elektronů¹⁴. Vodík z připojené aminoskupiny může přejít na jeden z atomů dusíku v aromatickém kruhu, což vede ke vzniku dvou tautomerních forem této sloučeniny. Vybrané vlastnosti 2-aminopyrimidinu jsou uvedeny v tabulce č. 4. První ze dvou způsobů jeho syntézy spočívá v kondenzaci skupin obsahující požadované substituenty (například spojením molekuly obsahující tříuhlíkatý řetězec $\text{C}^+ - \text{C} - \text{C}^+$ s guanidinem). Druhým postupem je navázání aminoskupiny na pyrimidinový kruh³⁰.

2-aminopyrimidin je molekula obsažená ve struktuře řady přírodních látek, mezi které patří například kyselina listová či meridianiny³¹. Látky od něj odvozené mají často protirakovinné, antibakteriální, antivirové, antitrypanosomální či antipsychotické účinky, a proto se používají jako léčiva³².



Obrázek 3 Strukturální vzorec 2-aminopyrimidinu

2-aminopyrimidin se používá také jako ligand v komplexních sloučeninách přechodných kovů. Příkladem koordinačních sloučenin jsou $[\text{Co(II)}(2\text{-AMP})_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Ni(II)}(2\text{-AMP})_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (cit. ³³), jejichž krystalová uspořádání jsou stabilizována vodíkovými můstky a π - π interakcemi mezi 2-aminopyrimidinovými kruhy. U těchto látek byl navíc pozorován solvatochromismus, tedy změna barvy v závislosti na použitém rozpouštědle.

Bylo také vytvořeno nemalé množství sloučenin s nelineárními optickými vlastnostmi, které mají svůj původ zřejmě v systému delokalizovaných π -elektronů pyrimidinového jádra. Mezi látky odvozené od 2-AMP s SHG vlastnostmi patří například $(2\text{-AMP})_3(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ ($0,43 \times \text{KDP}$)¹⁴ či L-vínan 2-AMP(1+) ($2 \times \alpha\text{-SiO}_2$)³⁴.

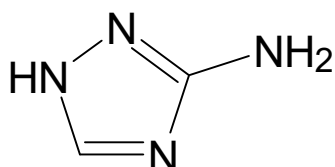
Tabulka 4 Vlastnosti 2-aminopyrimidinu

Systematický název	2-aminopyrimidin
Sumární vzorec	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$
Vzhled ³⁵	Světle žlutý prášek
Molární hmotnost (g mol^{-1})	95,10
Bod tání ³⁵	122 až 126 °C
$\text{p}K_a$ ¹⁴	3,54

3.4.4 3-amino-1,2,4-triazol

3-amino-1,2,4-triazol též nazývaný jako amitrol³⁶ (viz obrázek č. 4) je heterocyklická organická sloučenina patřící do skupiny triazolů, tj. látek majících ve své struktuře pětičlenný kruh se třemi atomy dusíku³⁷. Jeho vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 5. Při jeho průmyslové výrobě se používají zejména dva následující postupy. Prvním z nich je reakce hydrátu hydrazinu s kyanamidem v přítomnosti kyseliny mravenčí. Druhým je reakce aminoguanidinu s kyselinou mravenčí. V obou případech však čistota produktu není příliš vysoká a je nutné podstoupit další kroky k jejímu zvýšení například využitím rozpustnosti v různých rozpouštědlech³⁸.

3-amino-1,2,4-triazol je neselektivní herbicid, fungicid a insekticid³⁸, avšak kvůli jeho karcinogenním účinkům se v praxi používá pouze v souvislosti s nepotravinářskými plodinami³⁶. Také se používá jako inhibitor koroze³⁸. Mezi látky odvozené od amitrolu schopné generovat druhou harmonickou frekvenci patří L-hydrogenvínan 3-AT(1+) ($0,5 \times \text{KDP}$)³⁹ či $\text{Cd}(3\text{-AT}(1-))\text{Cl}$ (intenzita SHG mnohonásobně menší než KDP)⁴⁰, v jehož struktuře se uplatňuje princip vytváření MOF zmíněný dříve.



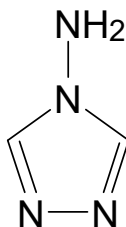
Obrázek 4 Strukturní vzorec 3-amino-1,2,4-triazolu

Tabulka 5 Vlastnosti 3-amino-1,2,4-triazolu

Systematický název	3-amino-1,2,3-triazol
Sumární vzorec	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$
Vzhled ⁴¹	Bílá nebo bezbarvá krystalická látka
Molární hmotnost (g mol^{-1})	84,08
Bod tání ⁴¹	147-159 °C
$\text{p}K_{\text{a}1}$ (cit. ⁴¹)	4,2
$\text{p}K_{\text{a}2}$ (cit. ⁴¹)	10,7

3.4.5 4-amino-1,2,4-triazol

4-amino-1,2,4-triazol (viz obrázek č. 5) je stejně jako 3-AT organická báze patřící do skupiny triazolů lišící se od 3-AT polohou aminoskupiny na heterocyklu. Jeho vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 6. 4-AT se dá připravit například z kyseliny mravenčí a monohydrátu hydrazinu⁴².



Obrázek 5 Strukturní vzorec 4-amino-1,2,4-triazolu

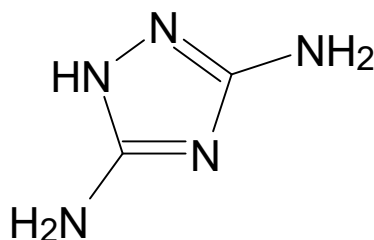
4-AT se používá zejména v organické syntéze⁴³. U jednoho z jeho derivátů (konkrétně 4-amino-1-((4-amino-5-merkpto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)methyl)-3-(thiofen-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on) byly prokázány účinky proti onemocnění s názvem leishmanióza způsobeného prvokem rodu *Leishmania*, které je velmi aktuální především v rozvojových zemích. Tento derivát by v budoucnu mohl být použit jako léčivo zmíněné choroby⁴⁴. Příkladem látek odvozených od 4-AT schopných SHG je hydrogenš'avelan 4-AT(1+) ($0,38 \times \text{KDP}$)⁴².

Tabulka 6 Vlastnosti 4-amino-1,2,4-triazolu

Systematický název	4-amino-1,2,3-triazol
Sumární vzorec	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$
Vzhled ⁴⁵	Jemně krystalická bílá látka
Molární hmotnost (g mol^{-1})	84,08
Bod tání ⁴⁵	81 °C
$\text{p}K_a$ (cit. ⁴³)	3,2 (předpovězeno)

3.4.6 3,5-diamino-1,2,4-triazol

3,5-diamino-1,2,4-triazol (viz obrázek č. 6) též nazývaný jako guanazol⁴⁶ je organická báze patřící do skupiny triazolů, avšak na rozdíl od 3-AT a 4-AT obsahuje dvě aminoskupiny. Jeho vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 7. Vzhledem k tomu že obsahuje tři typy atomů dusíku (aminoskupina a pyrrolového a pyridinového typu), může tato sloučenina existovat v několika tautomerních formách (například 1H-3,5-diamino-1,2,4-triazol a 4H-3,5-diamino-1,2,4-triazol)⁴⁶.



Obrázek 6 Strukturální vzorec 3,5-diamino-1,2,4-triazolu

3,5-DAT nachází uplatnění jako ligand v komplexech přechodných kovů. Příkladem jsou sítě Cd(II)-(3,5-DAT), které mohou být doplňovány různými anionty a tím získávány látky různých vlastností⁴⁷. Dalším příkladem je $[\text{Ni}_3(3,5\text{-DAT})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cit. ⁴⁸). Tento a další komplexy s 3,5-DAT jako ligandem mají vysoký potenciál jako tzv. energetické materiály. 3,5-DAT lze polymerovat a následně v tenkých vrstvách nanášet na různé povrchy, které se využívají při výrobě elektrochemických senzorů citlivých na léčiva, biomolekuly či polutanty⁴⁹. Jeho alkylové deriváty se používají jako blokátory receptorů pro histamin a neurokinin. Dále jako inhibitory peroxidace lipidů či jako součást léčiv cukrovky⁵⁰. Mezi látky odvozené od 3,5-DAT vykazující SHG patří komplex $[\text{Cd}_3(3,5\text{-DAT}(1-))_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($0,2 \times \text{KDP}$)⁴⁷ a dále $\text{Co}_2(3,5\text{-DAT})(\text{sdba})_2 \cdot \text{H}_2\text{sdba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (kde H_2sdba je 4,4'-sulfonyldibenzoová kyselina) ($0,3 \times \text{KDP}$)⁵¹.

Tabulka 7 Vlastnosti 3,5-diamino-1,2,4-triazolu

Systematický název	3,5-diamino-1,2,3-triazol
Sumární vzorec	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5$
Vzhled ⁵²	Bezbarvá krystalická látka
Molární hmotnost (g mol^{-1}) ⁵²	99,10
Bod tání ⁵²	202 až 205 °C
$\text{p}K_a$ (cit. ⁵²)	12,1 (předpovězeno)

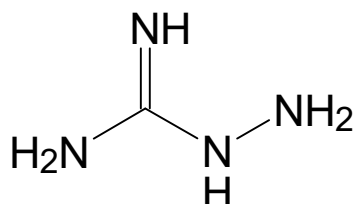
3.4.7 2-aminoguanidin

2-aminoguanidin (viz obrázek č. 7) též zvaný jako aminoguanidin či pimagedin⁵³, je slabá organická báze rozpustná ve vodě a ethanolu. Čistý aminoguanidin je nestabilní, a proto se uchovává ve formě jeho solí (nejčastěji jako hydrogenuhličitan). Z důvodu jeho nestálosti není pro samotný aminoguanidin dostupná většina fyzikálních vlastností, a proto zde nejsou uvedeny. Jeho sumární vzorec je CH_6N_4 a relativní molekulová hmotnost je 74,09. Prvním možným způsobem jeho syntézy využívaným v průmyslu je reakce kyanamidu a hydrazinu ve vodném prostředí⁵⁴. Pimagedin lze také připravit redukcí nitroguanidinu za přítomnosti zinku v roztoku kyseliny octové⁵⁶, avšak tato metoda se v průmyslu nepoužívá⁵⁴.

Aminoguanidin se používá v organické syntéze například při již uvedené přípravě 3-amino-1,2,4-triazolu³⁸. Látky odvozené od pimagedinu jsou používány jako

stabilizátory PVC, protipožární látky, pomocné látky v textilním průmyslu a také jako povlaky farmaceutických mikrosfér⁵⁴. Aminoguanidin je inhibítozem syntézy oxidu dusnatého, čímž nachází uplatnění ve farmaceutickém výzkumu například jako možné protizánětlivé léčivo⁵⁷.

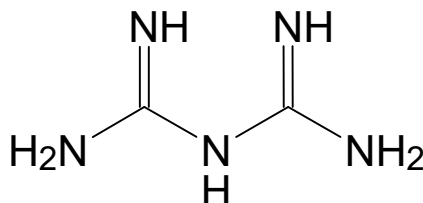
Mezi soli aminoguanidinia schopné generovat druhou harmonickou frekvenci patří například monohydrát L-hydrogenvínanu AmGua(1+) ($0,14 \times \text{KDP}$)⁵⁸.



Obrázek 7 Strukturní vzorec 2-aminoguanidinu

3.4.8 Biguanid

Biguanid (viz obrázek č. 8) je středně silná organická báze dobře rozpustná ve vodě a ethanolu a nerozpustná v etheru, benzenu a chloroformu⁵⁴. Jeho vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 8. Biguanid lze připravit reakcí 2-kyanoguanidinu s amoniakem⁵⁹. Použití nalézá v organické syntéze. Jeho deriváty se používají jako léčiva cukrovky. Dále také při výrobě epoxidových pryskyřic jako práškové nátěry s vysokou stálostí barev a lesku. Mezi produkty, ve kterých lze deriváty biguanidu nalézt, patří také kosmetické přípravky (krémy, zubní pasty, antiperspiranty) či dezinfekční prostředky⁵⁴. Příkladem látek odvozených od biguanidu schopných generovat druhou harmonickou frekvenci jsou dusičnan BiGua(2+) ($0,87 \times \text{KDP}$) a monohydrát uhličitanu BiGua(2+) ($0,2 \times \text{KDP}$)¹⁵.



Obrázek 8 Strukturní vzorec biguanidu

Tabulka 8 Vlastnosti biguanidu

Triviální název	Biguanid
Sumární vzorec	C ₂ H ₇ N ₅
Vzhled	Bezbarvá krystalická látka
Molární hmotnost (g mol ⁻¹) ⁵⁴	101,11
Bod tání ⁵⁴	130 °C
p <i>K</i> _{a1} (cit. ⁵⁵)	11,52
p <i>K</i> _{a2} (cit. ⁵⁵)	2,93

3.5 Cíl bakalářské práce

Cílem této bakalářské práce je připravit nové molekulární krystaly kyseliny seleničité nebo kyseliny fosforové a organických bází. Jsou zvoleny báze obsahující šestičlenný nebo pětičlenný heteroaromatický kruh substituovaný různým počtem aminoskupin. Jmenovitě se jedná o 2-AMP, 3-AT, 4-AT a 3,5-DAT. Dále jsou vybrány báze s „Y-aromaticitou“ a to AmGua a BiGua. Získané krystalické látky budou charakterizovány vybranými instrumentálními metodami (infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, monokrystalová strukturní analýza a prášková rentgenová difrakce). V případě přípravy necentrosymetrických látek bude změřena i jejich účinnost generování druhé harmonické frekvence.

4 Experimentální část

4.1 Seznam použitých chemikálií

Kyselina seleničitá (purest, Schering A. G. Berlin)

Kyselina fosforná (50% vodný roztok, Aldrich)

2-aminopyrimidin (97%, Aldrich)

3-amino-1,2,4-triazol ($\geq 95\%$, Fluka)

3,5-diamino-1,2,4-triazol (98%, Aldrich)

4-amino-1,2,4-triazol (připraven v laboratoři – příprava popsána v cit. ⁴²⁾)

Uhličitan biguanidia (připravený v laboratoři – příprava popsána v cit. ¹⁴⁾)

Hydrogenuhlíčan aminoguanidinia (98,5%, Aldrich)

4.2 Postup přípravy krystalizačních roztoků

V kádince s přibližně 30 ml vody byla rozpuštěna navážka $m_{\text{báze}}$ příslušné báze (viz tabulka č. 9). V druhé kádince byla v přibližně 15 ml vody rozpuštěna navážka příslušné kyseliny m_{kys} (viz tabulka č. 9). Jelikož byla použita kyselina fosforná ve formě 50% vodného roztoku, byla k jejímu odměření použita automatická pipeta. Hmotnost H_3PO_2 uvedená v tabulce č. 9 je hmotnost čisté kyseliny obsažené v navázce (hmotnost použitého 50% vodného roztoku byla tedy dvojnásobná). V případě biguanidu byl použit uhličitan biguanidinia s relativní molekulovou hmotností 179,06. Aminoguanidin byl použit ve formě hydrogenuhlíchanu s relativní molekulovou hmotností 136,11. Obsah kádinky s roztokem kyseliny byl převeden do kádinky s roztokem báze a na magnetické míchačce byl výsledný roztok důkladně promíchán. Tímto způsobem bylo vytvořeno 14 krystalizačních roztoků o složení a stechiometrických poměrech uvedených v tabulce č. 9. Roztoky byly ponechány volně krystalizovat při laboratorní teplotě. Během krystalizace byly v případě potřeby krystalizační roztoky doplněny vodou či zakryty parafilmem ke snížení rychlosti odparu vody.

Tabulka 9 Navážky kyselin a zásad použitých k přípravě krystalizačních roztoků

Kyselina	m_{kys} [g]	Báze	$m_{\text{báze}}$ [g]	Stech. poměr kys. : báze	Vzniklý produkt
H ₂ SeO ₃	0,3426	2-AMP	0,2507	1:1	2-AMP(1+)HSeO ₃ ·½H ₂ O
	0,6893		0,2542	2:1	
	0,4051	3-AT	0,2638	1:1	3-AT(1+)HSeO ₃
	0,3964	4-AT	0,2576	1:1	-
	0,3353	3,5-DAT	0,2569	1:1	3,5-DAT(1+)HSeO ₃
	0,2515	AmGua*	0,2536	1:1	-
	0,5669		0,2990	2:1	-
	0,1812	BiGua**	0,2507	1:1	-
H ₃ PO ₂	0,1748	2-AMP	0,2543	1:1	2-AMP(1+)H ₂ PO ₂ ·H ₂ O
	0,3498		0,2526	2:1	
	0,2015	3-AT	0,2577	1:1	3-AT(1+)H ₂ PO ₂
	0,1576	4-AT	0,2008	1:1	-
	0,2010	3,5-DAT	0,3035	1:1	3,5-DAT(1+)H ₂ PO ₂ ·½H ₂ O
	0,1645	BiGua**	0,4480	1:1	-

* Hmotnost AmGua je hmotnost použitého hydrogenuhličitanu aminoguanidinia.

** Hmotnost BiGua je hmotnost použitého uhličitanu biguanidinia.

4.3 Použité metody měření

4.3.1 Vibrační spektroskopie

Infračervená spektroskopie

FTIR spektra byla zaznamenána při pokojové teplotě pomocí Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50 FTIR spektrometru (rozlišení 4 cm⁻¹, Happ-Genzelova apodizace) v rozsahu vlnočtů 400 – 4000 cm⁻¹ (KBr dělič paprsků) a v rozsahu vlnočtů 100 – 1800 cm⁻¹ (dělič paprsků Solid SubstrateTM) pomocí techniky ATR za použití diamantového krystalu. Získaná data byla zpracována pomocí softwaru Thermo Nicolet Omnic 9.2 (cit.⁶⁰).

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra práškových vzorků byla zaznamenána pomocí Thermo Scientific DXR Ramanova mikroskopu opatřeného mikroskopem Olympus (objektiv 10× nebo 50×) v rozsahu vlnočtů 50 – 3410 cm⁻¹ (rozlišení přibližně 6 cm⁻¹, excitační vlnová délka diodového laseru 780 nm, výkon 80 mW). Spektrometr byl kalibrován softwarově za použití neonových emisních čar (kalibrace vlnové délky), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a pomocí standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace

intenzity). Získaná data byla zpracována pomocí softwaru Omnic for Dispersive Raman 8. 2. (cit. ⁶¹)

4.3.2 RTG difrakce

Monokrystalová RTG difrakce

Prezentované krystalové struktury byly řešeny za využití difrakce RTG záření na monokrystalických vzorcích při teplotě 120 K.

Při měření strukturních dat sloučenin **3-AT(1+)H₂PO₂** a **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O** byl použit difraktometr Bruker D8 VENTURE Kappa Duo (MoK α , $\lambda = 0,71073$ Å) s detektorem PHOTON100 a kryostatem Cryostrem Cooler. Ke sběru, řešení a korekci dat byly použity softwary náležící k difraktometru (SAINT⁶² a SADABS⁶³).

Při měření strukturních dat sloučenin **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O**, **3-AT(1+)HSeO₃**, **3,5-DAT(1+)HSeO₃** a **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O** byl použit Nonius Kappa CCD difraktometr vybavený Bruker Apex II CCD detektorem s grafitovým monochromátorem (MoK α , $\lambda = 0,71073$ Å). V průběhu měření byla teplota kontrolována kryostatem Oxford Cryosystems Cryostream Cooler. Ke sběru, řešení a korekci dat byl použit software náležící k difraktometru (APEX4⁶⁴).

Všechny nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory. Vodíkové atomy byly nalezeny na mapách elektronové hustoty a upřesněny s izotropními teplotními faktory $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eg}}(\text{N},\text{O})$. Struktury byly řešeny využitím programů SHELXT-2018⁶⁵ a SHELXL-2019⁶⁶. Všechny geometrické výpočty a grafická znázornění byly provedeny pomocí softwaru PLATON⁶⁷, ORTEP⁶⁸ a MERCURY⁶⁹.

Prášková RTG difrakce

Měření práškové RTG difrakce bylo provedeno při pokojové teplotě pomocí RTG difraktometru Philips X'pert PRO MPD (Bragg-Bretano geometrie) a Cu anody (CuK α ; $\lambda = 1.5418$ Å) v rozsahu 5-80° 2 θ s krokem 0,013° 2 θ . Data byla zpracována softwarem X'Pert HighScore⁷⁰.

5 Výsledky a diskuse

Z připravených roztoků vykrytalizovalo celkem 6 nových sloučenin, jejich základní charakteristiky jsou shrnuty v tabulce č. 10. U roztoků připravených ve dvou stechiometrických poměrech (1:1 a 2:1) u 2-AMP s H_2SeO_3 a u 2-AMP s H_3PO_2 vznikly v majoritním množství vždy stejné produkty. Žádné pevné fáze nebyly získány pro roztoky obou kyselin s 4-AT ani pro roztok BiGua s kyselinou fosforovou. V případě připravených roztoků BiGua a AmGua s kyselinou seleničitou docházelo k vyredukování selenu. Připravené pevné fáze byly na vzduchu stabilní vyjma hydrogenseleničitanů 3-AT(1+) a 3,5-DAT(1+), které po delším stání (cca v řádech měsíců) začaly měnit barvu z bílé na narůžovělou. Změna barvy byla způsobena rozkladem, při kterém docházelo k uvolnění elementárního selenu.

Tabulka 10 Základní charakteristiky vzniklých krystalických látek

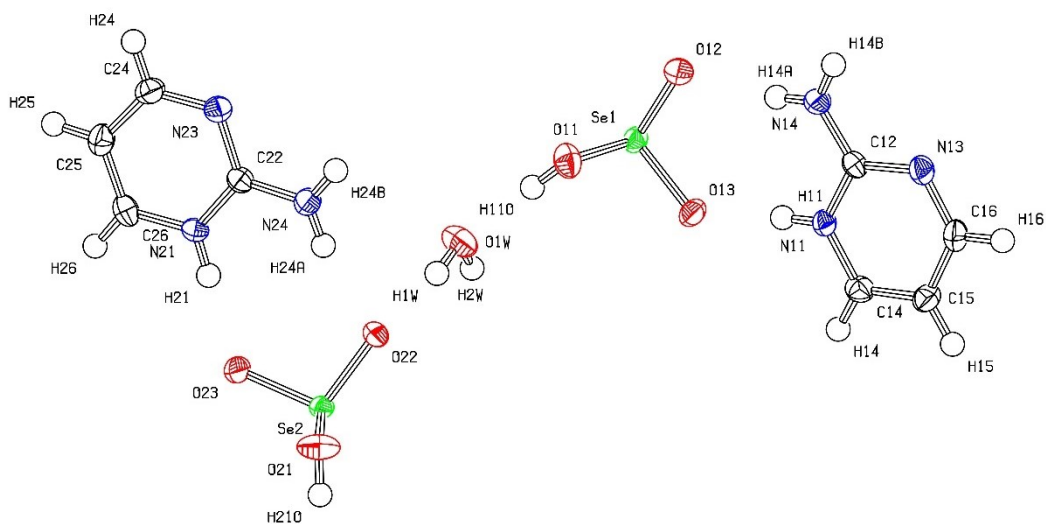
Sloučenina	Barva krystalů	Krystalová soustava	Prostorová grupa
2-AMP(1+)HSeO ₃ ·½H ₂ O	Bílá	Monoklinická	<i>P2₁/n</i>
3-AT(1+)HSeO ₃	Bezbarvá	Monoklinická	<i>P2₁/c</i>
3,5-DAT(1+)HSeO ₃	Bezbarvá	Monoklinická	<i>P2₁/c</i>
2-AMP(1+)H ₂ PO ₂ ·H ₂ O	Bílá	Triklinická	<i>P-1</i>
3-AT(1+)H ₂ PO ₂	Bílá	Monoklinická	<i>C2/c</i>
3,5-DAT(1+)H ₂ PO ₂ ·½H ₂ O	Žlutá	Monoklinická	<i>C2/c</i>

5.1 Charakterizace solí kyseliny seleničité

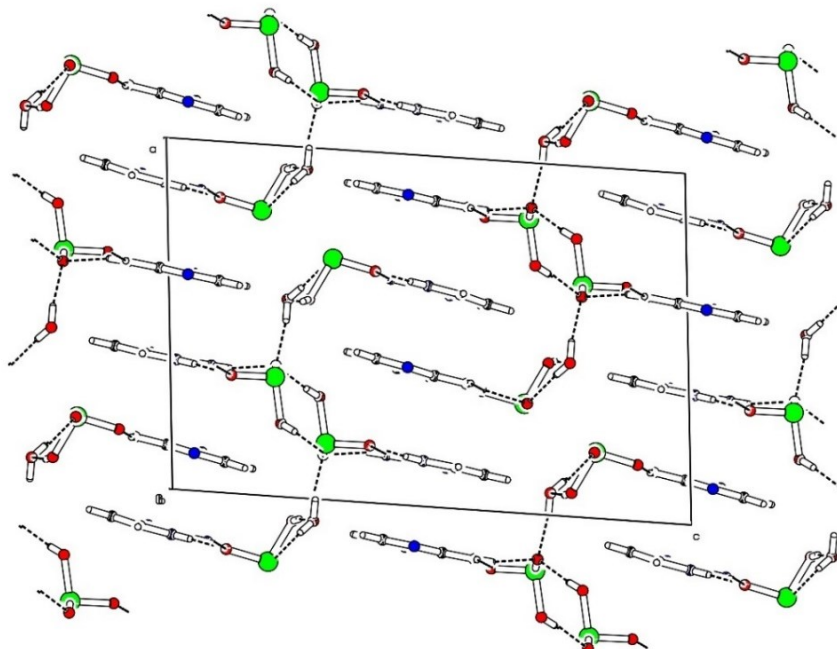
5.1.1 Hemihydrát hydrogenseleničitanu 2-aminopyrimidinia(1+)

Hemihydrát hydrogenseleničitanu 2-aminopyrimidinia(1+) **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O** vytváří bílé krystaly náležící monoklinické soustavě s prostorovou grupou *P2₁/n*. Sumární vzorec produktu je $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_{3,5}\text{Se}$ a jeho relativní molekulová hmotnost je 233,10. Vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů jsou uvedeny v tabulce č. 11. Na obrázku č. 9 je zobrazeno číslování v nezávislé části, která obsahuje dva kationty 2-AMP(1+), dva hydrogenseleničitanové anionty a jednu molekulu vody. Uspořádání molekul v krystalové struktuře ve směru osy *b* je zobrazeno na obrázku č. 10. Struktura obsahuje propojení molekul vody a hydrogenseleničitanových aniontů prostřednictvím vodíkových můstků O–H...O s donor-akceptorovými vzdálenostmi v intervalu 2,6413(15) – 2,7747(15) Å. Hydrogenseleničitanové anionty jsou jednak

propojeny přímo mezi sebou vodíkovou vazbou O21–H21O...O22^b (^b 3/2-x, -1/2+y, 3/2-z) a jednak prostřednictvím molekuly vody, která spojuje vždy tři sousední anionty vodíkovými vazbami O11–H11O...O1W, O1W–H1W...O22 a O1W–H2W...O12^c (^c x, -1+y, z). Další propojení pomocí vodíkových můstků N–H...O (2,8065(16) – 2,8162(16) Å) nalezneme mezi hydrogenseleničitanovým aniontem a aminoskupinou kationtu 2-aminopyrimidinia a mezi hydrogenseleničitanovým aniontem a N–H skupinou pyrimidinového jádra, kde se uplatňují vodíkové vazby N–H...O (2,6239(15) a 2,6546(16) Å). Parametry jednotlivých vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce č. 12.



Obrázek 9 Nezávislá část krystalové struktury 2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O s anisotropními teplotními kmity (60% pravděpodobnost)



Obrázek 10 Uspořádání v buňce **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O** – pohled podél osy *b*
(C – černá, H – bílá, N – modrá, O – červená, Se – zelená, vodíkové
můstky – přerušovaná čára)

Tabulka 11 Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů ve struktuře
2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O

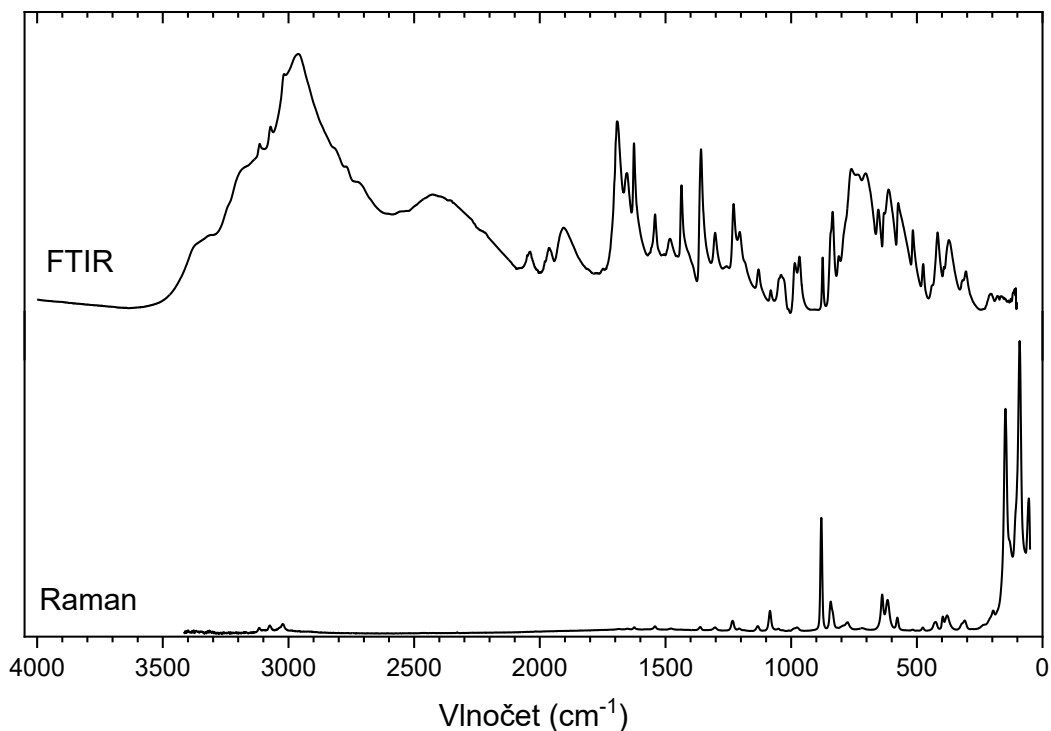
Vazba	<i>d</i> (Å)	Úhel	Velikost úhlu (°)
N11-C14	1,3495(18)	C14-N11-C12	121,26(12)
N11-C12	1,3609(18)	N14-C12-N13	119,75(13)
C12-N14	1,3175(18)	N14-C12-N11	118,75(13)
C12-N13	1,3520(18)	N13-C12-N11	121,50(13)
N13-C16	1,3264(19)	C16-N13-C12	116,86(13)
C14-C15	1,366(2)	N11-C14-C15	119,29(13)
C15-C16	1,402(2)	C14-C15-C16	116,93(13)
Se1-O12	1,6543(11)	N13-C16-C15	124,11(13)
Se1-O13	1,6716(10)	O12-Se1-O13	104,63(5)
Se1-O11	1,7797(11)	O12-Se1-O11	98,27(5)
N21-C26	1,3512(18)	O13-Se1-O11	101,46(5)
N21-C22	1,3602(17)	C26-N21-C22	121,04(12)
C22-N24	1,3200(18)	N24-C22-N23	120,11(13)
C22-N23	1,3524(18)	N24-C22-N21	118,34(13)
N23-C24	1,3267(19)	N23-C22-N21	121,55(13)
C24-C25	1,399(2)	C24-N23-C22	116,79(13)
C25-C26	1,363(2)	N23-C24-C25	124,24(14)
Se2-O23	1,6622(10)	C26-C25-C24	116,87(13)
Se2-O22	1,6757(10)	N21-C26-C25	119,50(13)
Se2-O21	1,7641(11)	O23-Se2-O22	103,28(5)

Tabulka 12 Délky a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) (Å)	<i>d</i> (H...A) (Å)	<i>d</i> (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N11-H11...O13	0,8283	1,80	2,6239(15)	175,5
N14-H14A...O12	0,8349	1,98	2,8088(16)	171,0
N14-H14B...O13 ^a	0,8298	1,99	2,8065(16)	169,2
O11-H11O...O1W	0,8436	1,85	2,6916(16)	172,1
N21-H21...O23	0,8669	1,79	2,6546(16)	176,8
N24-H24A...O22	0,8575	1,97	2,8162(16)	167,9
N24-H24B...O23 ^a	0,8652	1,97	2,8148(16)	165,0
O21-H21O...O22 ^b	0,859	1,79	2,6413(15)	168,3
O1W-H1W...O22	0,875	1,91	2,7747(15)	172,2
O1W-H2W...O12 ^c	0,855	1,87	2,7178(16)	174,3
C14-H14...N13 ^c	0,95	2,52	3,4410(17)	163
C24-H24...O1W ^d	0,95	2,56	3,5074(17)	175
C26-H26...N23 ^c	0,95	2,51	3,4355(17)	166

Poznámka: Symetricky ekvivalentní pozice: ^a x, 1+y, z; ^b 3/2-x, -1/2+y, 3/2-z; ^c x, -1+y, z, ^d 1-x, 1-y, 2-z.

Změřená vibrační spektra **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O** jsou uvedena na obrázku č. 11. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou vypsány níže. Infračervenému spektru dominují široké intenzivní pásy valenčních vibrací N-H a O-H skupin zapojených do vodíkových vazeb typu N–H...O a O–H...O v oblasti 3400 – 2200 cm⁻¹. Velmi charakteristické jsou silné až středně silné pásy v oblasti 1700 – 1550 cm⁻¹, které jsou spojeny s projevem deformačních vibrací skupin NH₂ a NH kationtu. V Ramanově spektru je patrný silný pás při 880 cm⁻¹, který lze přiřadit valenční vibraci aminopyrimidinového kruhu. Silné pásy pod 200 cm⁻¹ odpovídají mřížovým módům krystalů. Tučně uvedené hodnoty jsou vlnočty hydrogenseleničitanového aniontu (některé tučně vyznačené pásy jsou výsledkem překryvu s vibračními projevy 2-AMP(1+)). Přiřazení vibračních projevů hydrogenseleničitanového aniontu bylo provedeno jednak porovnáním spekter s vibračními spektry chloridu 2-aminopyrimidinia(1+) a jednak na základě dříve publikovaných prací o solích hydrogenseleničitanu^{11, 71, 72}.



Obrázek 11 Infračervené (ATR) a Ramanovo (780 nm) spektrum
2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O

Odečtené hodnoty vlnočtů:

IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3307m, 3114s, 3072s, 3018s, 2961s, 2771m, 2425m, 1980w, 1965w, 1749w, 1693s, 1655m, 1625s, 1541m, 1482m, 1437m, 1359s, 1303m, 1229m, 1205m, **1130w**, 1081w, 1040w, 986w, 967w, 875w, **835m**, 810w, 760m, **735m**, 703m, 653m, **613m**, 574m, 516m, 474w, **438sh** 418m, **373m**, **304w**, 207w, 107w.

Raman ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3117w, 3074w, 3022w, 1624w, 1542w, 1361w, 1302w, 1233m, 1133w, 1084m, 976w, 880s, **843m**, **835m**, 776m, 638s, **617m**, 577m, 476w, **426m**, 397m, **380m**, **320m**, **306m**, 196m, 147s, 91s, 55s.

Pro ověření čistoty připravené soli **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O** byl také změřen práškový RTG záznam, který byl následně porovnán s teoreticky vypočteným difrakčním záznamem. Vybraná difrakční maxima změřeného difrakčního záznamu jsou uvedena v tabulce č. 13.

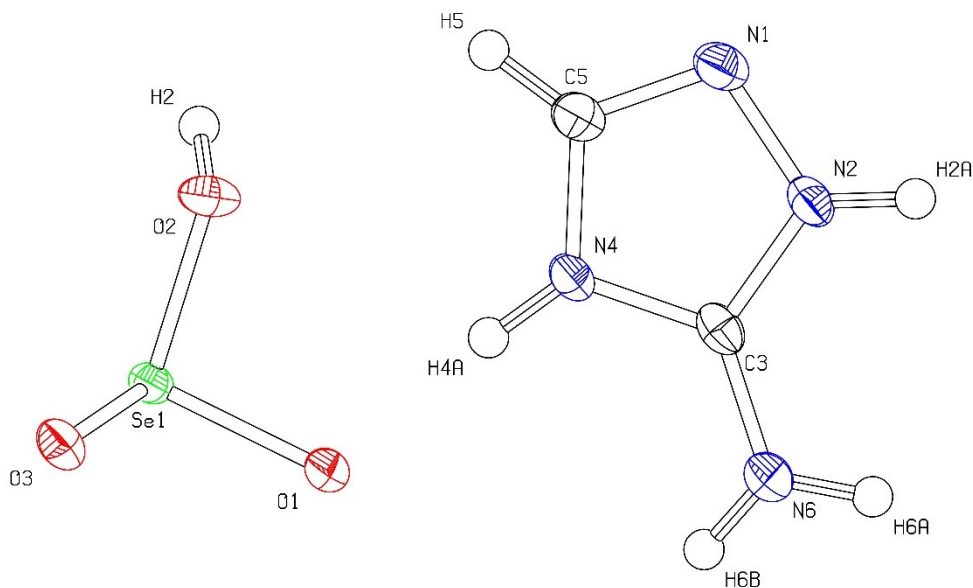
Tabulka 13 Vybraná maxima práškové RTG difrakce **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O**

Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
9,11	9,70	27	28,33	3,15	15
13,32	6,65	58	29,00	3,08	53
15,58	5,69	8	29,75	3,00	22
15,77	5,62	12	31,41	2,85	22
16,29	5,44	10	32,34	2,77	11
16,73	5,30	100	33,49	2,68	5
17,98	4,93	5	34,34	2,61	10
18,26	4,86	11	36,96	2,43	7
19,86	4,47	6	37,49	2,40	7
20,58	4,32	30	38,45	2,34	14
21,26	4,18	28	40,32	2,24	5
21,84	4,07	50	46,68	1,95	11
23,45	3,79	39	47,69	1,91	7
23,81	3,74	20	49,86	1,83	5
24,63	3,61	25	56,79	1,62	11
24,81	3,59	43	57,62	1,60	5
25,81	3,45	7	63,11	1,47	6
26,82	3,32	94	74,05	1,28	5
27,65	3,23	17	28,33	3,15	15

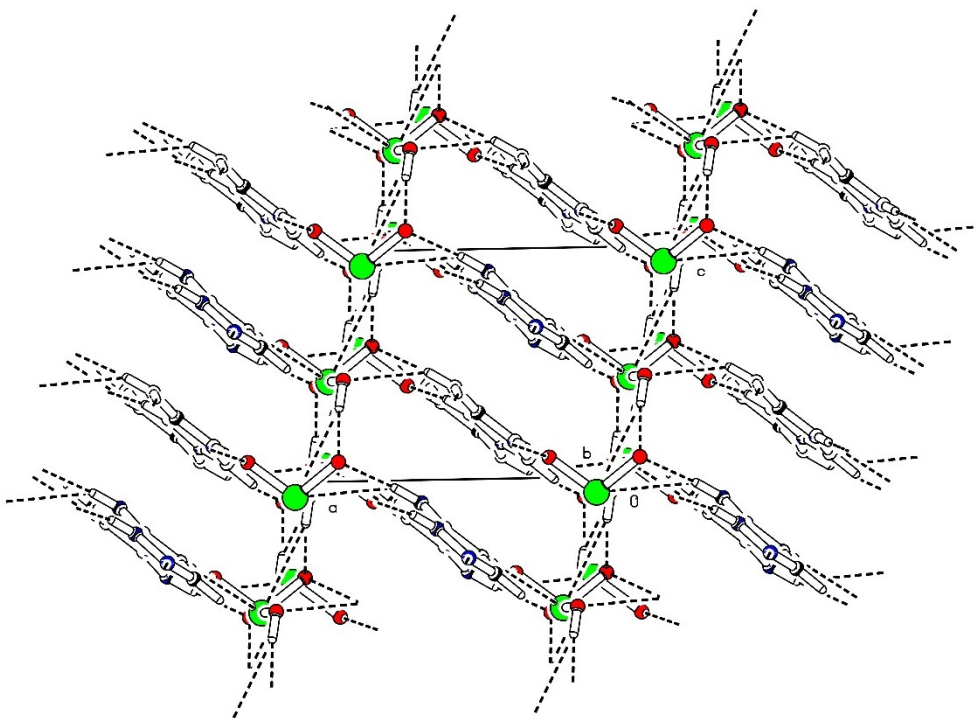
5.1.2 Hydrogenseleničitan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+)

Hydrogenseleničitan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+) **3-AT(1+)HSeO₃** vytváří bezbarvé krystaly náležící monoklinické soustavě s prostorovou grupou *P2₁/c*. Sumární vzorec tohoto produktu je C₂H₆N₄O₃Se a jeho relativní molekulová hmotnost je 213,07. Vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů jsou uvedeny v tabulce č. 14. Na obrázku č. 12 je zobrazeno číslování v nezávislé části, která obsahuje jeden hydrogenseleničitanový anion a jeden kation 3-AT(1+). Uspořádání molekul v krystalové struktuře ve směru osy *b* je zobrazeno na obrázku č. 13. Struktura je tvořena řetězcí tvořenými kationty 3-AT(1+) propojenými ve směru osy *b* pomocí vodíkových můstků N6–H6B...N1^d (^d 1-x, -1/2+y, 3/2-z) s donor-akceptorovou vzdáleností 2,9668(15) Å. Hydrogenseleničitanové anionty jsou propojené do zprohýbaných řetězců ve směru osy *c* pomocí vodíkových vazeb O2–H2...O3^a (^a x, 1/2-y, -1/2+z) s donor-akceptorovou vzdáleností 2,6151(13) Å. Řetězce kationtů a aniontů jsou vzájemně propojené jednak mezi aminoskupinou a hydrogenseleničitanovým aniontem prostřednictvím vodíkových vazeb N6–H6B...O3^c (^c 1+x, 1/2-y, 1/2+z) s donor-akceptorovou vzdáleností 2,8328(16) Å a jednak mezi aromatickým kruhem a hydrogenseleničitanovým aniontem prostřednictvím vodíkových

vazeb N–H...O s donor-akceptorovými vzdálenostmi 2,6557(14) a 2,6706(13) Å. Parametry jednotlivých vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce č. 15.



Obrázek 12 Nezávislá část krystalové struktury **3-AT(1+)HSeO₃** s anisotropními teplotními kmity (60% pravděpodobnost)



Obrázek 13 Uspořádání v buňce **3-AT(1+)HSeO₃** – pohled podél osy *b*
(C – černá, H – bílá, N – modrá, O – červená, Se – zelená, vodíkové můstky – přerušovaná čára)

Tabulka 14 Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů ve struktuře **3-AT(1+)HSeO₃**

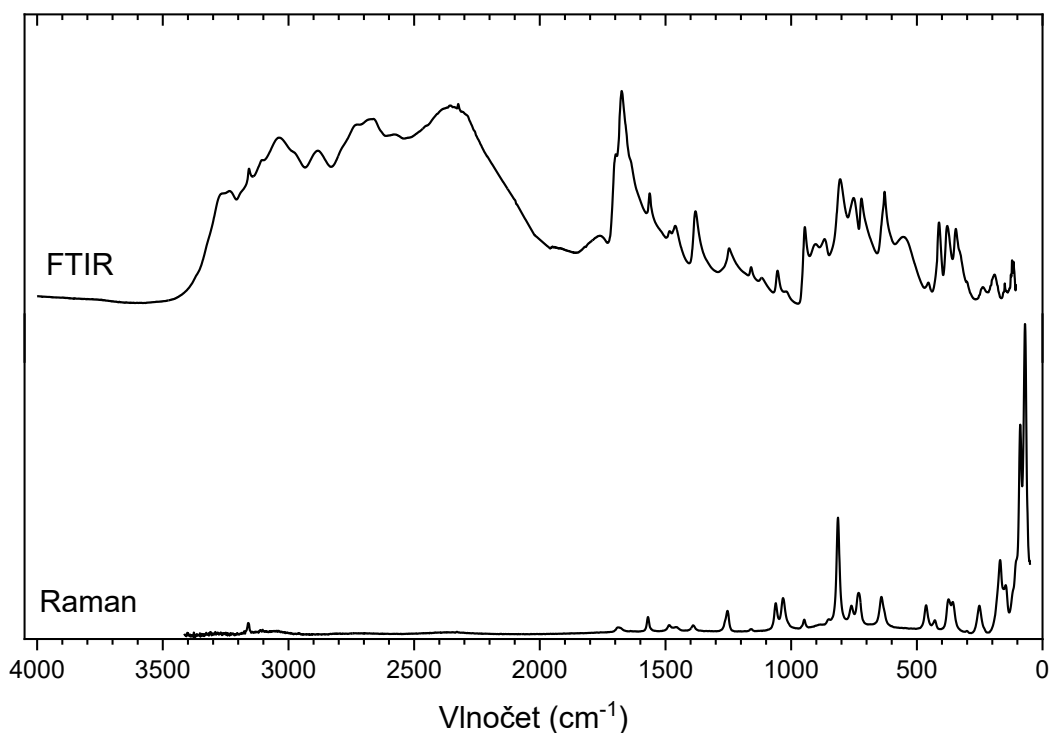
Vazba	<i>d</i> (Å)	Úhel	Velikost úhlu (°)
Se1-O1	1,6720(10)	O1-Se1-O3	104,15(5)
Se1-O3	1,6740(9)	O1-Se1-O2	97,69(4)
Se1-O2	1,7716(9)	O3-Se1-O2	97,07(5)
N1-C5	1,2975(18)	Se1-O2-H2	109,8
N1-N2	1,3793(16)	C5-N1-N2	104,22(11)
N2-C3	1,3346(15)	C3-N2-N1	110,85(11)
C3-N6	1,3246(18)	N1-N2-H2A	122,1
C3-N4	1,3444(17)	N6-C3-N2	126,28(13)
N4-C5	1,3675(16)	N6-C3-N4	127,14(12)
		N2-C3-N4	106,53(12)
		C3-N4-C5	106,52(11)
		N1-C5-N4	111,87(13)
		H6A-N6-H6B	118,7

Tabulka 15 Délky a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře **3-AT(1+)HSeO₃**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) (Å)	<i>d</i> (H...A) (Å)	<i>d</i> (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
O2-H2...O3 ^a	0,8701	1,75	2.6151(13)	171,3
N2-H2A...O1 ^b	0,8917	1,81	2.6557(14)	158,6
N4-H4A...O1	0,8835	1,79	2.6706(13)	176,4
N6-H6A...O3 ^c	0,902	1,94	2.8328(16)	170,4
N6-H6B...N1 ^d	0,8703	2,11	2.9668(15)	167,5

Poznámka: Symetricky ekvivalentní pozice: ^a x, 1/2-y, -1/2+z; ^b 1-x, 1/2+y, 3/2-z; ^c 1+x, 1/2-y, 1/2+z; ^d 1-x, -1/2+y, 3/2-z.

Změřená vibrační spektra **3-AT(1+)HSeO₃** jsou uvedena na obrázku č. 14. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou vypsány níže. V infračerveném spektru jsou nejvýraznější široké intenzivní pásy v oblasti 3300 – 2000 cm⁻¹ valenčních vibrací skupin N–H a O–H, které jsou zapojeny do vodíkových vazeb typu N–H...O a O–H...O. Silné pásy v oblasti 1800 – 1500 cm⁻¹ jsou projevem deformačních vibrací NH₂ skupiny a N–H triazolového kruhu. Výrazné pásy pod 200 cm⁻¹ v Ramanově spektru odpovídají mřížovým módům krystalů. Tučně uvedené hodnoty jsou vlnočty hydrogenseleničitanového aniontu přiřazené opět pomocí porovnání spekter se spektry chloridu 3-AT(1+) a s vibračními spektry dříve publikovaných prací o solích hydrogenseleničitanu^{11, 71, 72}.



Obrázek 14 Infračervené (ATR) a Ramanovo (780 nm) spektrum **3-AT(1+)HSeO₃**

Odečtené hodnoty vlnočtů:

IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3234m, 3157s, 3105s, 3037s, 2883s, 2726s, 2672s, 2359s, 1765m, 1698s, 1674s, 1563m, 1483m, 1461m, 1381m, **1247w**, 1159w, 1118w, 1054w, 946m, 903m, 867m, **805m**, **752m**, 720m, 629m, **556m**, 454w, 412m, **379m**, **345m**, 237w, 190w, 141w, 126w, 121w, 115w.

Raman ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3160w, 1690w, 1569w, 1485w, 1458w, 1390w, 1253w, 1061m, 1032m, 947w, **850w**, **813s**, **760m**, 731m, **641m**, 463m, **429w**, **374m**, **357m**, 251m, 168m, 146m, 88s, 70s.

Pro ověření čistoty připravené soli **3-AT(1+)HSeO₃** byl také změřen práškový RTG záznam, který byl následně porovnán s teoreticky vypočteným difrakčním záznamem. Vybraná difrakční maxima změřeného difrakčního záznamu jsou uvedena v tabulce č. 16.

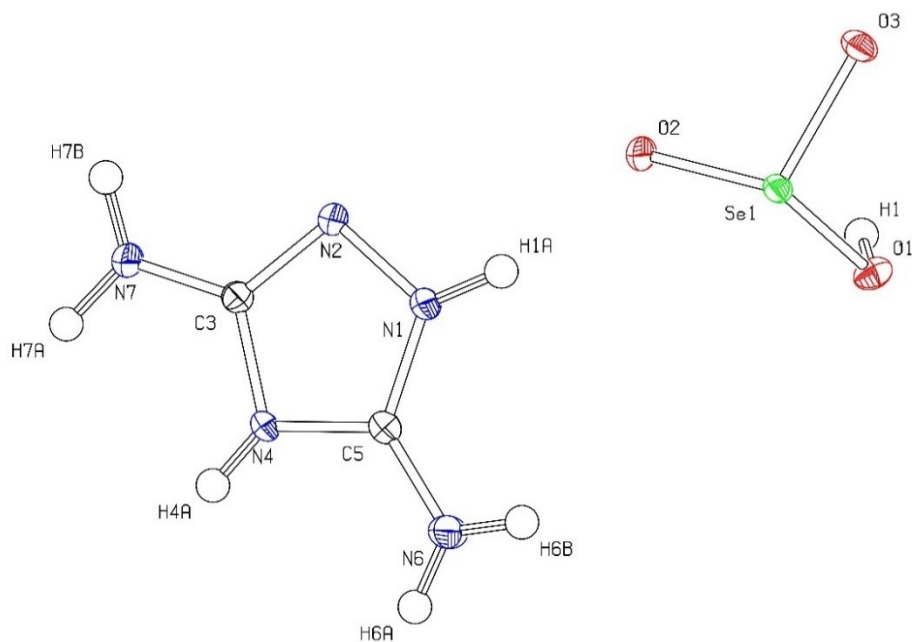
Tabulka 16 Vybraná maxima práškové RTG difrakce **3-AT(1+)HSeO₃**

Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
10,75	8,23	68
13,19	6,71	6
15,54	5,70	21
16,29	5,44	16
18,72	4,74	15
20,46	4,34	5
21,24	4,18	18
21,53	4,13	79
22,86	3,89	13
25,88	3,44	100
25,96	3,44	43
26,49	3,36	8
26,77	3,33	11
27,01	3,30	6
27,20	3,28	9
28,29	3,15	5
28,93	3,08	5
29,95	2,98	15
32,51	2,75	16
32,73	2,73	5

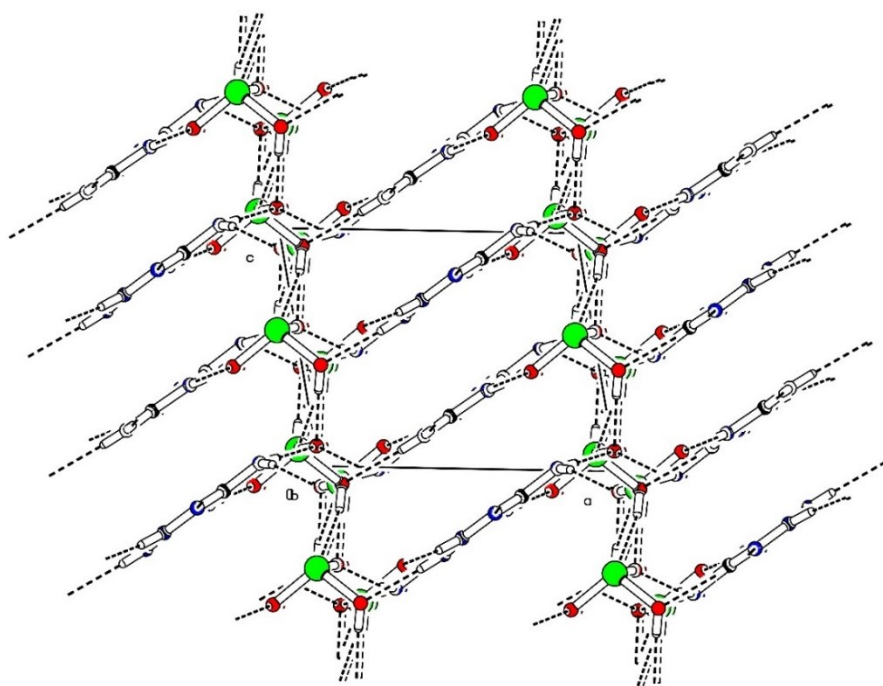
5.1.3 Hydrogenseleničitan 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+)

Hydrogenseleničitan 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+) **3,5-DAT(1+)HSeO₃** vytváří bezbarvé krystaly náležící monoklinické soustavě s prostorovou grupou $P2_1/c$. Sumární vzorec tohoto produktu je $C_2H_7N_5O_3Se$ a jeho relativní molekulová hmotnost je 228,09. Vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů jsou uvedeny v tabulce č. 17. Na obrázku č. 15 je zobrazeno číslování v nezávislé části, která obsahuje jeden hydrogenseleničitanový anion a jeden kation 3,5-DAT(1+). Uspořádání molekul v krystalové struktuře ve směru osy b je zobrazeno na obrázku č. 16. Ve struktuře se nachází řetězce ve směru osy b tvořené kationty 3,5-DAT(1+) propojenými prostřednictvím vodíkových vazeb $N6-H6A...N2^a$ (a 1-x, -1/2+y, 1/2-z) s donor-akceptorovou vzdáleností 2,8826(18) Å. Hydrogenseleničitanové anionty tvoří řetězce ve směru osy c pomocí vodíkových vazeb $O1-H1...O3^d$ (d x, 3/2-y, -1/2+z) s donor-akceptorovou vzdáleností 2,6043(15) Å. Řetězce kationtů a aniontů jsou propojeny jednak mezi aromatickým kruhem a hydrogenseleničitanovým aniontem vodíkovými vazbami $N-H...O$ s donor-akceptorovými vzdálenostmi 2,7339(16) a 2,7576(16) Å, a jednak mezi aminoskupinou a hydrogenseleničitanovým aniontem prostřednictvím vodíkových vazeb $N-H...O$ s donor-akceptorovými vzdálenostmi v rozmezí

2,8879(16) – 2,9468(17) Å. Parametry jednotlivých vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce č. 18.



Obrázek 15 Nezávislá část krystalové struktury 3,5-DAT(1+)HSeO₃ s anisotropními teplotními kmity (60% pravděpodobnost)



Obrázek 16 Uspořádání v buňce 3,5-DAT(1+)HSeO₃ – pohled podél osy *b* (C – černá, H – bílá, N – modrá, O – červená, Se – zelená, vodíkové můstky – přerušovaná čára)

Tabulka 17 Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů ve struktuře **3,5-DAT(1+)HSeO₃**

Vazba	<i>d</i> (Å)	Úhel	Velikost úhlu (°)
N1-C5	1,3258(18)	C5-N1-N2	111,12(11)
N1-N2	1,3975(16)	C3-N2-N1	103,92(11)
N2-C3	1,3112(18)	N2-C3-N7	125,67(13)
C3-N7	1,3452(18)	N2-C3-N4	111,45(12)
C3-N4	1,3783(17)	N7-C3-N4	122,82(12)
N4-C5	1,3540(18)	C5-N4-C3	106,61(11)
C5-N6	1,3214(19)	N6-C5-N1	127,06(13)
Se1-O2	1,6669(11)	N6-C5-N4	126,04(13)
Se1-O3	1,6758(10)	N1-C5-N4	106,89(12)
Se1-O1	1,7718(10)	H6A-N6-H6B	121,8
		H7A-N7-H7B	121,7
		O2-Se1-O3	103,48(5)
		O2-Se1-O1	102,58(5)
		O3-Se1-O1	98,98(5)
		Se1-O1-H1	106,2

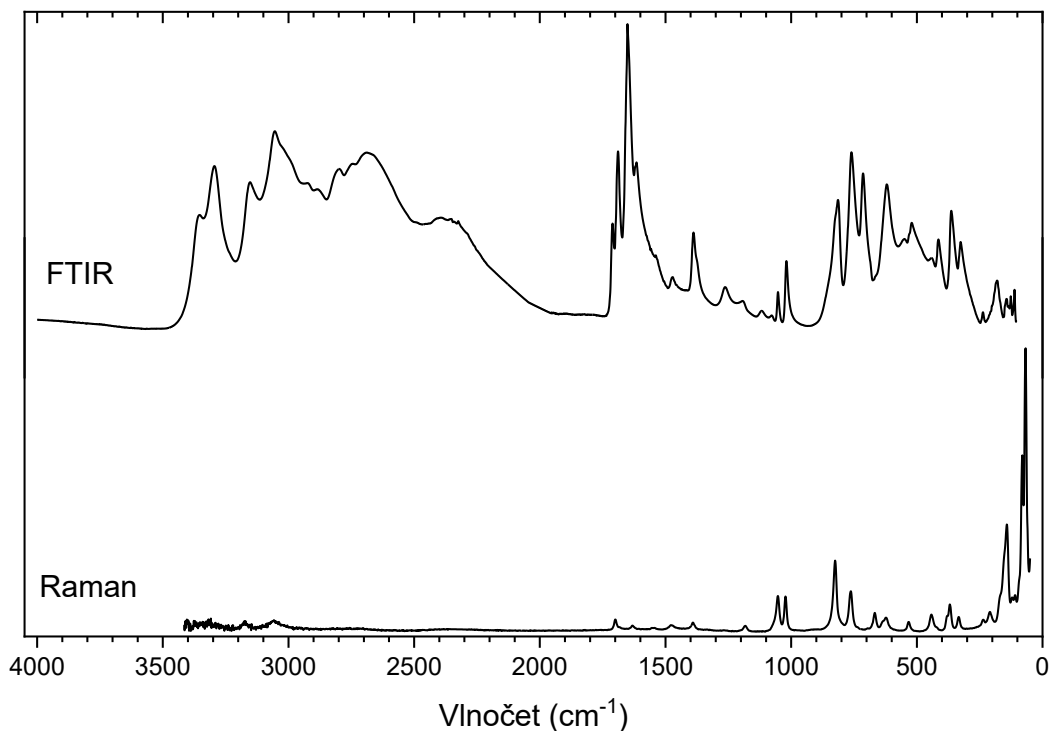
Tabulka 18 Délky a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře **3,5-DAT(1+)HSeO₃**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) (Å)	<i>d</i> (H...A) (Å)	<i>d</i> (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N1-H1A...O2	0,8773	1,89	2,7339(16)	161,8
N4-H4A...O2 ^a	0,8102	1,95	2,7576(16)	177,9
N6-H6A...N2 ^a	0,8400	2,05	2,8826(18)	171,5
N6-H6B...O1 ^b	0,8221	2,13	2,9468(17)	176,5
N7-H7A...O3 ^a	0,9063	1,98	2,8879(16)	176,9
N7-H7B...O3 ^c	0,8781	2,07	2,9073(16)	158,1
O1-H1...O3 ^d	0,8248	1,78	2,6043(15)	176,4

Poznámka: Symetricky ekvivalentní pozice: ^a 1-x, -1/2+y, 1/2-z; ^b 2-x, 1-y, 1-z; ^c -1+x, 3/2-y, -1/2+z; ^d x, 3/2-y, -1/2+z.

Změřená vibrační spektra **3,5-DAT(1+)HSeO₃** jsou uvedena na obrázku č. 17. V infračerveném spektru jsou v oblasti 3400 – 2200 cm⁻¹ vidět široké intenzivní pásy valenčních vibračních vazeb N–H zapojených do vodíkových interakcí N–H...O a N–H...N. Dále také silný pás v oblasti 1700 – 1500 cm⁻¹ patřící deformačním vibracím NH₂ skupin a N–H triazolového kruhu. Výrazné pásy pod 200 cm⁻¹ v Ramanově spektru odpovídají mřížovým módům krystalů. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou vypsány níže. Tučně uvedené hodnoty jsou vlnočty hydrogenseleničitanového aniontu přiřazené opět pomocí

porovnání spekter se spektry chloridu 3,5-DAT(1+) a s vibračními spektry hydrogenseleničitanového aniontu v dříve publikovaných pracích^{11, 71, 72}.



Obrázek 17 Infračervené (ATR) a Ramanovo (780 nm) spektrum
3,5-DAT(1+)HSeO₃

Odečtené hodnoty vlnocetů:

IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3354m, 3295m, 3153m, 3054s, 2925m, 2886m, 2799m, 2745s, 2690s, 2394m, 1711m, 1689s, 1651s, 1616s, 1538w, 1471w, 1389w, **1263w**, 1193w, 1118w, 1052w, 1019w, **825sh**, **814m**, **761s**, 714m, **620m**, 520m, 414w, **363m**, **326w**, 237w, 181w, 143w, 126w, 111w, 104s.

Raman ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3404w, 3309w, 3171w, 3057w, 1700w, 1631w, 1479w, 1391w, 1182w, 1053m, 1023m, **825m**, **763m**, 668w, **623w**, 533w, **442w**, **379s** **369m**, **333w**, 236w, 209w, 142s, 80s, 67s.

Pro ověření čistoty připravené soli **3,5-DAT(1+)HSeO₃** byl také změřen práškový RTG záznam, který byl následně porovnán s teoreticky vypočteným difrakčním záznamem. Vybraná difrakční maxima změřeného difrakčního záznamu jsou uvedena v tabulce č. 19.

Tabulka 19 Vybraná maxima práškové RTG difrakce **3,5-DAT(1+)HSeO₃**

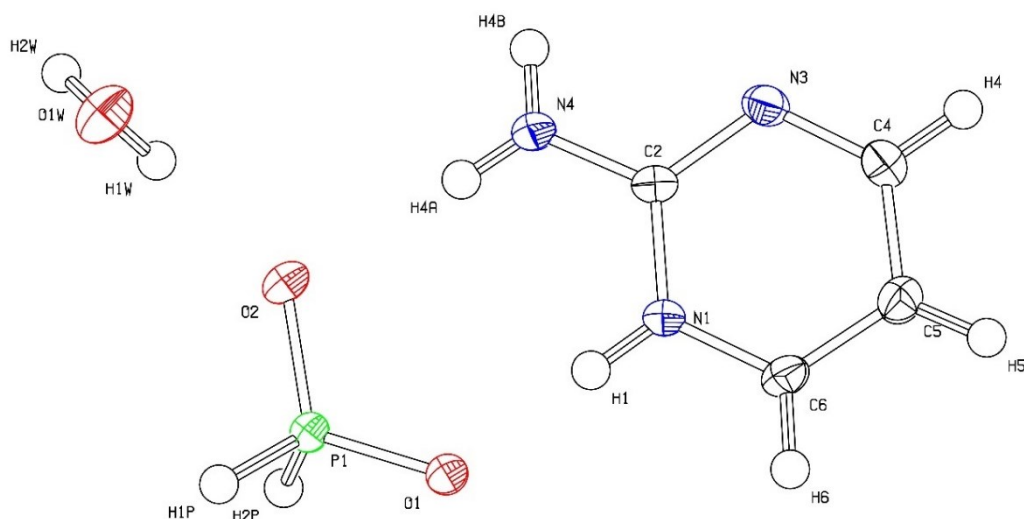
Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
10,34	8,56	47
12,84	6,89	13
14,78	5,99	10
16,60	5,34	8
18,48	4,80	28
19,41	4,57	25
19,89	4,46	5
20,70	4,29	49
22,08	4,03	20
23,40	3,80	7
25,54	3,49	100
26,32	3,39	24
26,55	3,36	15
26,69	3,34	26
26,97	3,31	14
27,43	3,25	18
29,30	3,05	16
29,66	3,01	21
30,65	2,92	26
36,05	2,49	6
37,34	2,41	6
38,27	2,35	6
56,00	1,64	5

5.2 Charakterizace solí kyseliny fosforné

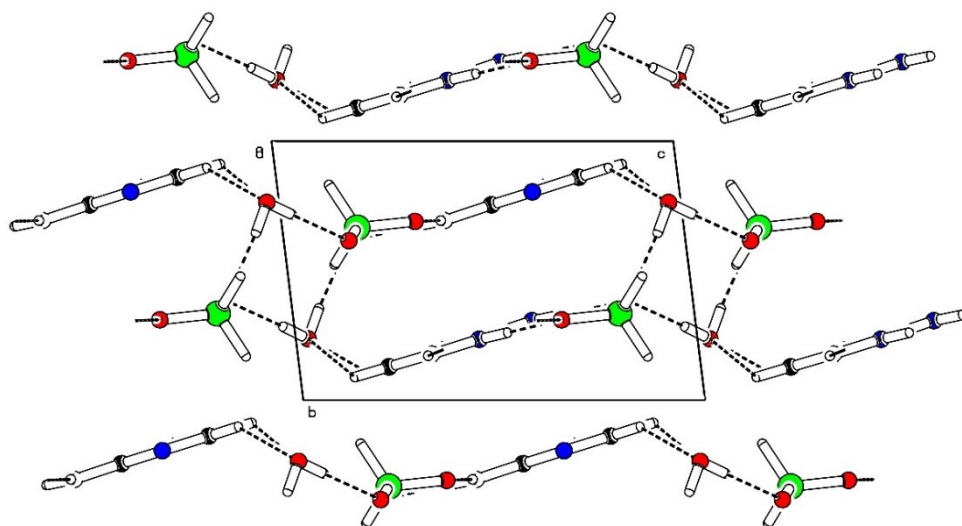
5.2.1 Monohdrát fosforanu 2-aminopyrimidinia(1+)

Monohdrát fosforanu 2-aminopyrimidinia(1+) 2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O vytváří bílé krystaly náležící triklinické soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Sumární vzorec produktu je C₄H₁₀N₃O₃P a jeho relativní molekulová hmotnost je 179,12. Vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů jsou uvedeny v tabulce č. 20 – na obrázku č. 18 je zobrazeno číslování v nezávislé části, která obsahuje jeden kation 2-AMP(1+), jeden fosforanový aniont a jednu molekulu vody. Uspořádání molekul v krystalové struktuře ve směru osy *a* je zobrazeno na obrázku č. 19. Ve struktuře jsou dále patrné řetězce kationtů 2-AMP(1+) ve směru osy *a* tvořené vodíkovými interakcemi C6–H6...N3^e (° -1+x, y, z) s donor-akceptorovými vzdálenostmi 3,4873(17) Å. Dále jsou patrné při pohledu ve směru osy *a* centrosymetrické struktury tvořené vždy dvěma molekulami vody a dvěma molekulami fosforanového aniontu, ve kterých jsou tyto čtyři molekuly propojeny do

téměř obdélníkového tvaru (viz obrázek č. 19) vodíkovými interakcemi O–H...O s donor-akceptorovými vzdálenostmi 2,8693(12) a 2,8566(11) Å. Tyto centrosymetrické struktury jsou propojeny s kationtovými řetězci jednak mezi 2-AMP(1+) a fosforanovým anionem vodíkovými vazbami N–H...O (2,6493(12) – 2,8740(12) Å) a jednak mezi 2-AMP(1+) a molekulou vody vodíkovými interakcemi C–H...O (3,3237(15) a 3,2341(15) Å). Parametry jednotlivých vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce č. 21.



Obrázek 18 Nezávislá část krystalové struktury 2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O s anisotropními teplotními kmity (60% pravděpodobnost)



Obrázek 19 Uspořádání v buňce 2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O – pohled podél osy *a* (C – černá, H – bílá, N – modrá, O – červená, P – zelená, vodíkové můstky – přerušovaná čára)

Tabulka 20 Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů ve struktuře **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O**

Vazba	<i>d</i> (Å)	Úhel	Velikost úhlu (°)
P1-O2	1,5063(8)	O2-P1-O1	116,28(4)
P1-O1	1,5119(8)	O2-P1-H1P	109,7
P1-H1P	1,2942	O1-P1-H2P	111,3
P1-H2P	1,2931	H1P-P1-H2P	103,0
N1-C6	1,3526(13)	C6-N1-C2	121,11(9)
N1-C2	1,3614(13)	C4-N3-C2	116,94(9)
N3-C4	1,3285(13)	N4-C2-N3	119,75(9)
N3-C2	1,3513(13)	N4-C2-N1	118,84(9)
N4-C2	1,3231(13)	N3-C2-N1	121,41(9)
C4-C5	1,4016(14)	N3-C4-C5	124,31(10)
C5-C6	1,3657(15)	C6-C5-C4	116,59(9)
		N1-C6-C5	119,63(9)

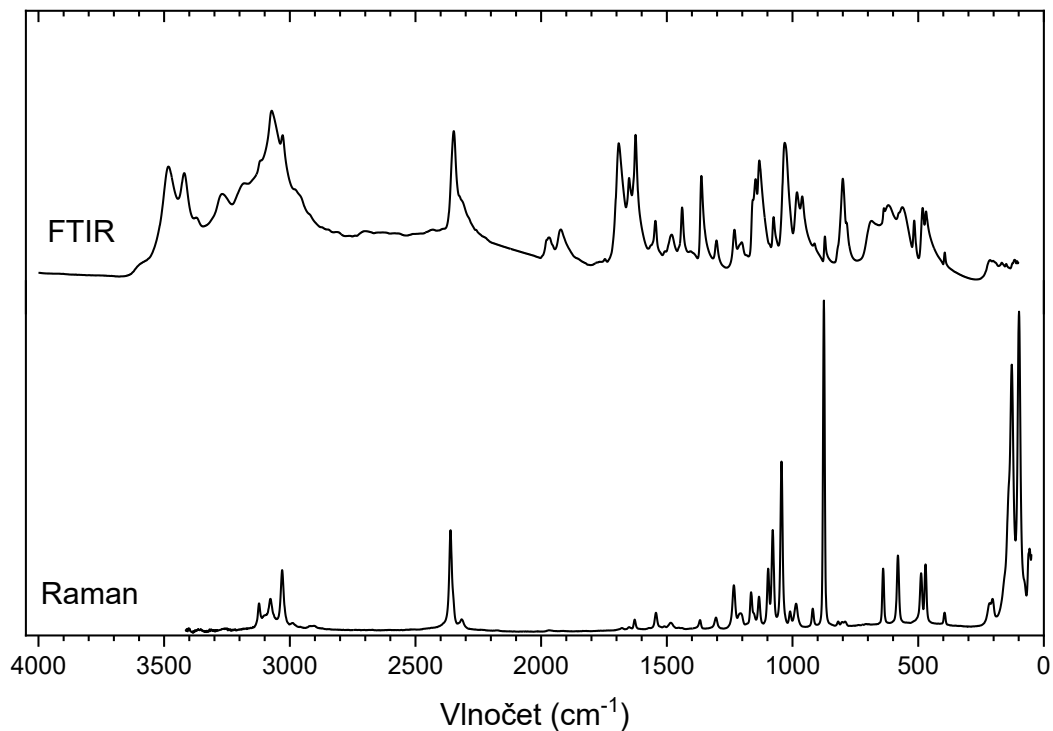
Tabulka 21 Délky a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) (Å)	<i>d</i> (H...A) (Å)	<i>d</i> (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N1-H1...O1	0,8904	1,76	2,6493(12)	179,6
N4-H4A...O2	0,8594	2,02	2,8740(12)	176,8
N4-H4B...O1 ^a	0,8547	2,00	2,8427(12)	177,4
O1W-H1W...O2	0,8492	2,02	2,8693(12)	173,7
O1W-H2W...O2 ^b	0,8593	2,00	2,8566(11)	179,4
C4-H4...O1W ^c	0,95	2,50	3,3237(15)	144
C5-H5...O1W ^d	0,95	2,57	3,2341(15)	128
C6-H6...N3 ^e	0,95	2,56	3,4873(17)	164

Poznámka: Symetricky ekvivalentní pozice: ^a 1+x, y, z; ^b 2-x, 1-y, -z; ^c 2-x, 1-y, 1-z; ^d 1-x, 1-y, 1-z; ^e -1+x, y, z.

Změřená vibrační spektra **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O** jsou uvedena na obrázku č. 20. V infračerveném spektru dominují široké intenzivní pásy valenčních vibrací N–H a O–H skupin zapojených do vodíkových vazeb N–H...O a O–H...O v oblasti 3500 – 2900 cm⁻¹. Intenzivní pás v infračerveném spektru při 2348 cm⁻¹ a slabý pás při 2431 cm⁻¹ (2360 a 2317 cm⁻¹ Ramanovo spektrum) jsou charakteristickým projevem valenčních vibrací P–H vazby fosforanového aniontu. V oblasti 1700 – 1600 cm⁻¹ se nachází intenzivní pásy způsobené deformačními vibracemi skupin NH₂ a NH kationtu. V Ramanově spektru je patrný velmi intenzivní pás při 880 cm⁻¹, který lze přiřadit

valenční vibraci aminopyrimidinového kruhu. Silné pásy pod 200 cm^{-1} odpovídají mřížovým módům krystalů. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže. Tučně uvedené hodnoty jsou vlnočty přiřazené fosforanovému aniontu. Přiřazení vibračních projevů fosforanového aniontu bylo provedeno na základě dříve publikovaných prací^{73, 74, 75}.



Obrázek 20 Infračervené (ATR) a Ramanovo (780 nm) spektrum
2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O

Odečtené hodnoty vlnočtů:

IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3483s, 3420s, 3372m, 3269m, 3181m, 3072s, 3029s, 2701w, **2431w**, **2348s**, 1968w, 1922w, 1692s, 1650m, 1624s, 1545m, 1481w, 1439m, 1362m, 1231w, 1202w, **1147m**, **1132s**, 1076m, **1031s**, 982m, 961m, 871w, 800m, 686m, 636m, 619m, 563m, 516m, **482m**, 469m, 394w, 214w, 167w, 116w.

Raman ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3122w, 3076m, 3030m, **2360s**, **2317w**, 1628w, 1543w, 1485w, 1368w, 1304w, **1234m**, 1207w, **1164m**, **1134m**, **1097m**, 1079s, **1044s**, 1009w, 986w, **920w**, 875s, 639m, 581m, **488m**, 471m, 395w, 216w, 204m, 128s, 99s, 57m.

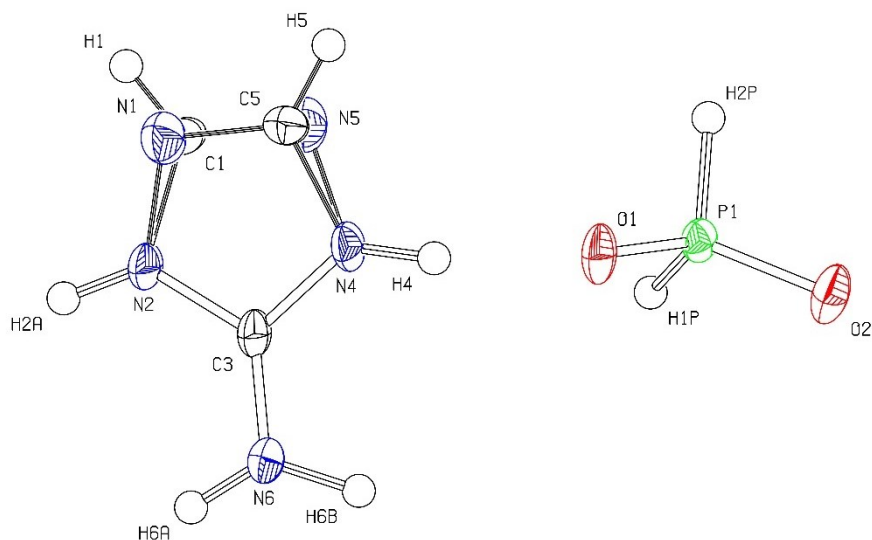
Pro ověření homogenity připravené soli **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O** byl také změřen práškový RTG záznam, který byl následně porovnán s teoreticky vypočteným difrakčním záznamem. Vybraná difrakční maxima změřeného difrakčního záznamu jsou uvedena v tabulce č. 22.

Tabulka 22 Vybraná maxima práškové RTG difrakce **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O**

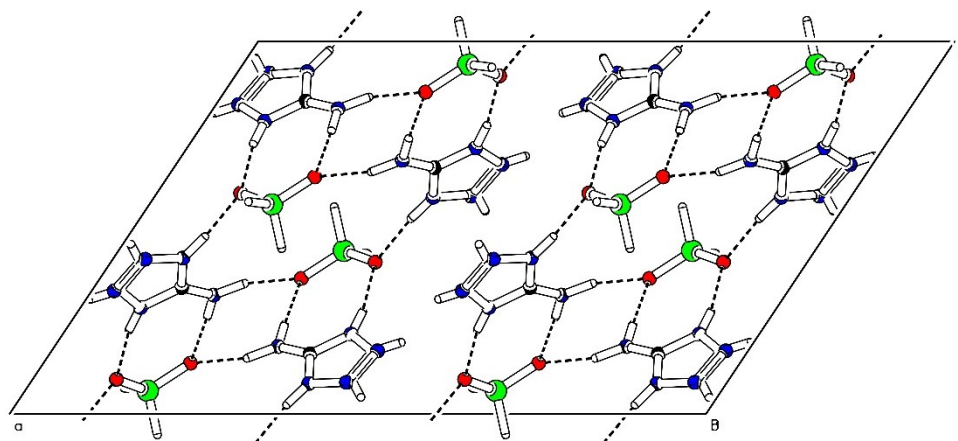
Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
8,98	9,85	36
13,53	6,55	9
15,18	5,84	11
16,50	5,37	9
17,94	4,94	15
22,15	4,01	13
25,86	3,45	14
27,20	3,28	100
27,28	3,27	49
27,45	3,25	50
28,11	3,17	7
28,55	3,12	3
29,80	3,00	9
30,58	2,92	3
46,58	1,95	3
51,96	1,76	3

5.2.2 Fosfornan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+)

Fosfornan 3-amino-1,2,4-triazolia(1+) **3-AT(1+)H₂PO₂** vytváří bílé krystaly patřící do monoklinické soustavy s prostorovou grupou *C2/c*. Sumární vzorec soli je C₂H₇N₄O₂P a její relativní molekulová hmotnost činí 150,09. Vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů jsou uvedeny v tabulce č. 23 – na obrázku č. 21 je zobrazeno číslování v nezávislé části, která obsahuje jeden kation 3-AT(1+) a jeden fosfornanový anion. Jak je možné si povšimnout v obrázku č. 21, kation 3-AT(1+) se ve struktuře nalézá ve dvou možných polohách (získané přes rovinu kolmou na triazolový kruh procházející C3–N6 vazbou). Uspořádání molekul v krystalové struktuře ve směru osy *b* je zobrazeno na obrázku č. 22. Struktura je tvořena střídající se sítí kationtů a aniontů spojených prostřednictvím vodíkových vazeb N–H...O s donor-akceptorovými vzdálenostmi v rozsahu 2,7002(18) – 2, 8188(19) Å. Parametry vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce č. 24.



Obrázek 21 Nezávislá část krystalové struktury **3-AT(1+)H₂PO₂** s anisotropními teplotními kmity (60% pravděpodobnost)



Obrázek 22 Uspořádání v buňce **3-AT(1+)H₂PO₂** – pohled podél osy *b*
(C – černá, H – bílá, N – modrá, O – červená, P – zelená, vodíkové můstky – přerušovaná čára)

Tabulka 23 Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů ve struktuře **3-AT(1+)H₂PO₂**

Vazba	<i>d</i> (Å)	Úhel	Velikost úhlu (°)
P1-O2	1,4993(13)	O2-P1-O1	116,89(7)
P1-O1	1,5105(12)	O2-P1-H1P	110,8(10)
P1-H1P	1,33(2)	O1-P1-H1P	107,4(9)
P1-H2P	1,31(2)	O2-P1-H2P	109,9(10)
N1-C5	1,30(2)	O1-P1-H2P	107,8(9)
N1-N2	1,349(13)	H1P-P1-H2P	103,2(13)
C1-N5	1,31(2)	C5-N1-N2	104,5(12)
C1-N2	1,405(14)	N5-C1-N2	110,9(13)
N2-C3	1,341(2)	C3-N2-N1	112,6(6)
C3-N6	1,328(2)	C3-N2-C1	105,4(8)
C3-N4	1,342(2)	N6-C3-N2	126,51(15)
N4-N5	1,344(15)	N6-C3-N4	126,99(15)
N4-C5	1,415(17)	N2-C3-N4	106,48(14)
		C3-N4-N5	112,5(7)
		C3-N4-C5	105,1(7)
		N1-C5-N4	111,4(11)
		C1-N5-N4	104,5(11)
		H6A-N6-H6B	127,9

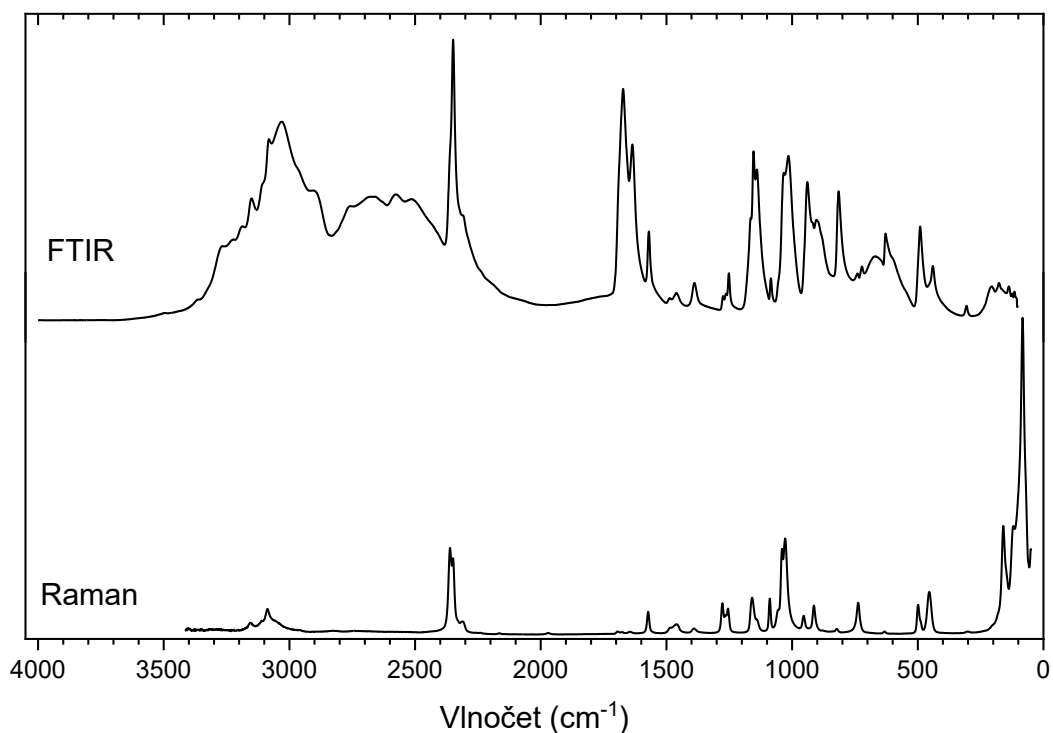
Tabulka 24 Délky a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře **3-AT(1+)H₂PO₂**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) (Å)	<i>d</i> (H...A) (Å)	<i>d</i> (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N2-H2A...O1 ^a	0,9301	1,79	2,7123(19)	168,9
N4-H4...O1	0,9294	1,78	2,7002(18)	171,1
N6-H6A...O2 ^a	0,928	1,89	2,8188(19)	174,6
N6-H6B...O2 ^b	1,0181	1,79	2,7877(19)	164,8
*C1-H1...N1 ^c	0,95	2,41	3,21(3)	142
*C5-H5...N5 ^d	0,95	2,30	3,24(2)	169

Poznámka: Symetricky ekvivalentní pozice: ^a x, 1-y, 1/2+z; ^b 3/2-x, 1/2-y, 1-z; ^c 1-x, y, 3/2-z;
^d 1-x, -y, 1-z.

Změřená vibrační spektra **3-AT(1+)H₂PO₂** jsou uvedena na obrázku č. 23. V infračerveném spektru je dominantní široký intenzivní strukturovaný pás v oblasti 3300 – 2400 cm⁻¹, který lze přiřadit valenčním vibracím vazeb N–H zapojených do vodíkových interakcí N–H...O. Charakteristické projevy valenčních vibrací P–H vazeb fosforanového aniontu lze nalézt jako intenzivní pásy v Ramanově spektru při 2361 a 2349 cm⁻¹ (2349 cm⁻¹ infračervené spektrum). Silné pásy v oblasti 1750 – 1500 cm⁻¹

odpovídají deformačním vibracím NH₂ skupiny a N–H triazolového kruhu. Výrazné pásy pod 200 cm⁻¹ v Ramanově spektru odpovídají mřížovým módům krystalů. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže. Tučně zvýrazněné hodnoty jsou vlnočty fosforanového aniontu. Přiřazení vibračních projevů fosforanového aniontu bylo provedeno na základě dříve publikovaných prací^{73, 74, 75}.



Obrázek 23 Infračervené (ATR) a Ramanovo (780 nm) spektrum **3-AT(1+)H₂PO₂**

Odečtené hodnoty vlnočtů:

IR ($\tilde{\nu}$, cm⁻¹): 3266m, 3187m, 3151m, 3081s, 3031s, 2908s, 2675m, 2577m, 2514m, **2349s**, 1672s, 1635s, 1570m, 1389w, 1275w, 1263w, 1252w, **1164m**, **1153s**, 1140s, 1084w, **1033s**, **1015s**, 940s, 903m, **815s**, 740w, 722m, 667m, 628m, **491m**, 440m, 306w, 205w, 177w, 138w, 124w, 115w.

Raman ($\tilde{\nu}$, cm⁻¹): 3156w, 3111w, 3087w, **2361s**, **2349m**, **2313w**, 1572w, 1485w, 1459w, 1277m, 1255w, **1160m**, **1089m**, 1040s, **1027s**, 954w, **913m**, 737m, **498m**, 455m, 160s, 84s.

Pro ověření čistoty připravené soli **3-AT(1+)H₂PO₂** byl změřen práškový RTG záznam, který byl následně porovnán s teoreticky vypočteným difrakčním záznamem.

Vybraná difrakční maxima změřeného difrakčního záznamu jsou odečtena v tabulce č. 25.

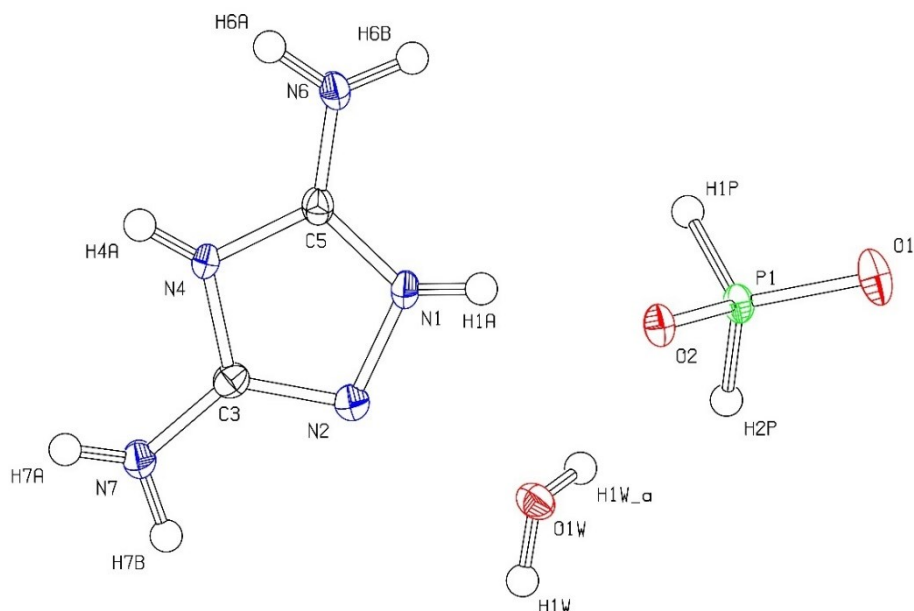
Tabulka 25 Vybraná maxima práškové RTG difrakce **3-AT(1+)H₂PO₂**

Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
10,16	8,71	48
16,73	5,30	6
17,82	4,98	26
19,70	4,51	6
20,30	4,37	95
21,20	4,19	12
21,89	4,06	11
22,04	4,03	28
25,03	3,56	100
26,13	3,41	27
26,83	3,32	4
27,31	3,27	3
28,05	3,18	3
30,09	2,97	34
30,62	2,92	3
32,14	2,79	7
33,69	2,66	5
34,96	2,57	3
36,88	2,44	4

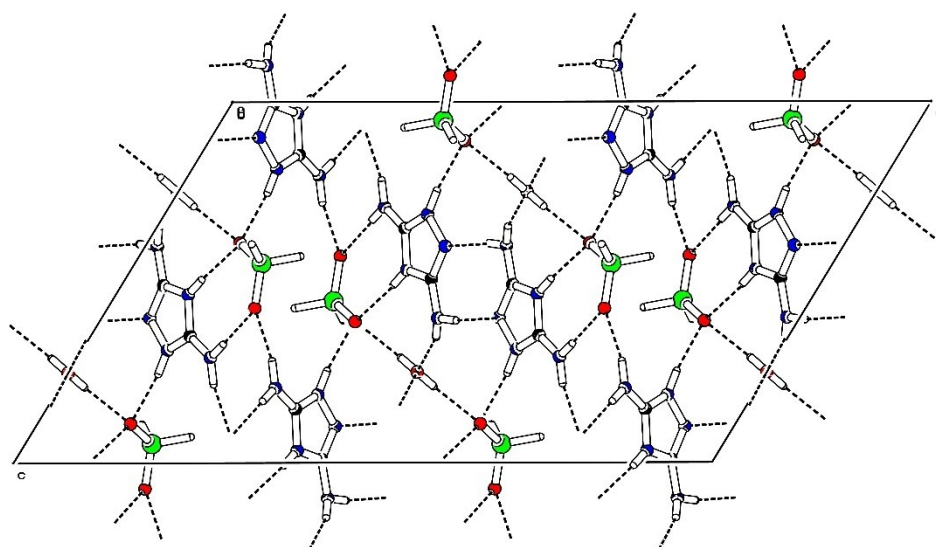
5.2.3 Hemihydrát fosforanu 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+)

Hemihydrát fosforanu 3,5-diamino-1,2,4-triazolia(1+) **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O** vytváří bílé krystaly náležící monoklinické soustavě s prostorovou grupou *C2/c*. Sumární vzorec látky je C₂H₉N₄O_{2,5}P a její relativní molekulová hmotnost je 174,11. Vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů jsou uvedeny v tabulce č. 26 – na obrázku č. 24 je zobrazeno číslování v nezávislé části, která obsahuje jeden kation 3,5-DAT(1+), jeden fosforanový anion a polovinu molekuly vody. Uspořádání molekul v krystalové struktuře ve směru osy *b* je zobrazeno na obrázku č. 25. Ve struktuře lze pozorovat centrosymetrické páry kationtů 3,5-DAT(1+) propojených dvojicí vodíkových vazeb N7–H7B...N2^d (^d 1-x, -y, 1-z) s donor-akceptorovými vzdálenostmi 3,0349(15) Å. Dále se ve struktuře nachází krátké řetězce propojující dvě molekuly fosforanového aniontu a jednu molekulu vody vodíkovými vazbami O12–H1W...O2^e (^e 1-x, y, 3/2-z) s donor-akceptorovými vzdálenostmi 2,7439(9) Å. Tyto krátké řetězce jsou s centrosymetrickými

páry kationtů propojeny jednak mezi kationtem a molekulou vody vodíkovými interakcemi N7–H7A...O1W^c (^c 1-x, 1-y, 1-z) (2,9028(15) Å) a jednak mezi kationtem a anionem vodíkovými vazbami N–H...O s donor-akceptorovými vzdálenostmi 2,7836(13) – 2,9219(14) Å. Parametry jednotlivých vodíkových interakcí jsou uvedeny v tabulce č. 27.



Obrázek 24 Nezávislá část krystalové struktury **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O** s anisotropními teplotními kmity (60% pravděpodobnost)



Obrázek 25 Uspořádání v buňce **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O** – pohled podél osy *b* (C – černá, H – bílá, N – modrá, O – červená, P – zelená, vodíkové můstky – přerušovaná čára)

Tabulka 26 Délky vazeb a velikosti vazebných. úhlů ve struktuře **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O**

Vazba	<i>d</i> (Å)	Úhel	Velikost úhlu (°)
N1-C5	1,3254(16)	C5-N1-N2	111,36(10)
N1-N2	1,4015(14)	C3-N2-N1	103,60(10)
N2-C3	1,3062(16)	N2-C3-N7	126,22(12)
C3-N7	1,3540(16)	N2-C3-N4	111,73(11)
C3-N4	1,3791(15)	N7-C3-N4	121,99(11)
N4-C5	1,3533(15)	C5-N4-C3	106,67(10)
C5-N6	1,3262(16)	N1-C5-N6	127,51(11)
P1-O1	1,4972(9)	N1-C5-N4	106,63(11)
P1-O2	1,5157(9)	N6-C5-N4	125,86(11)
P1-H1P	1,300(16)	H6A-N6-H6B	122,9
P1-H2P	1,311(16)	H7A-N7-H7B	119,5
		O1-P1-O2	117,07(5)
		O1-P1-H1P	109,6(8)
		O2-P1-H2P	108,9(7)
		H1P-P1-H2P	103,9(10)

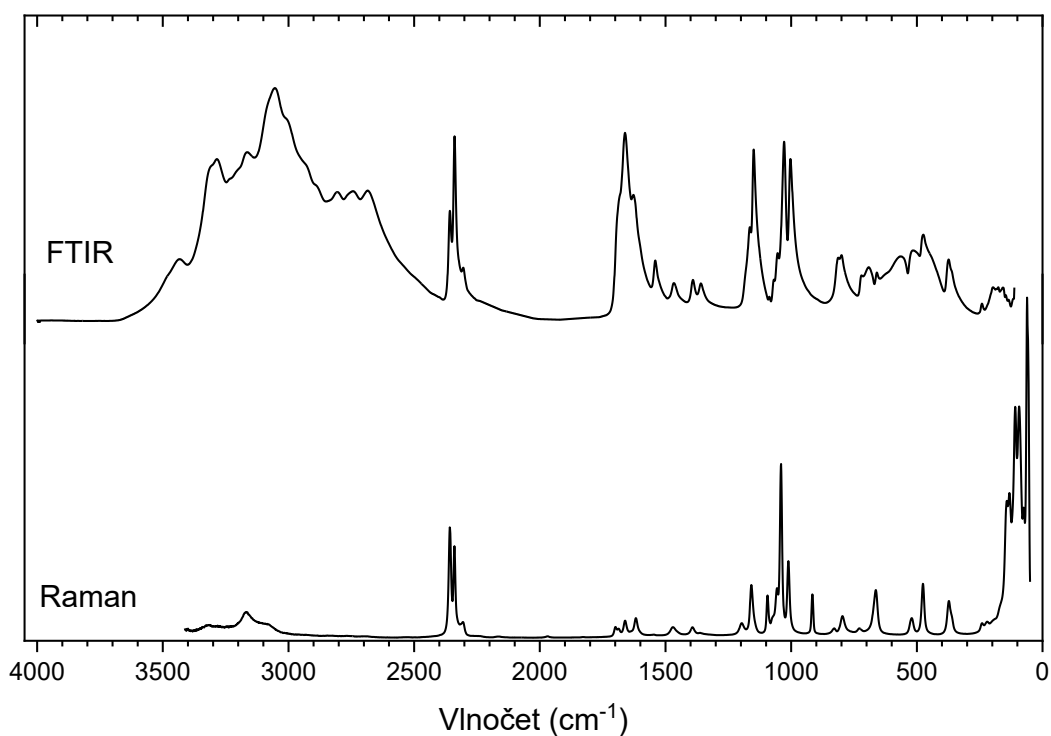
Tabulka 27 Délky a velikosti úhlů vodíkových interakcí ve struktuře **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) (Å)	<i>d</i> (H...A) (Å)	<i>d</i> (D...A) (Å)	Velikost úhlu DHA (°)
N1-H1A...O2	0,8403	1,96	2,7836(13)	166,5
N4-H4A...O2 ^a	0,8036	2,00	2,7998(13)	173,2
N6-H6A...O1 ^a	0,8580	1,97	2,8219(14)	171,4
N6-H6B...O1 ^b	0,8960	1,94	2,8081(14)	163,2
N7-H7A...O1W ^c	0,8737	2,06	2,9028(15)	162,8
N7-H7B...N2 ^d	0,8885	2,15	3,0349(15)	172,9
O1W-H1W...O2 ^e	0,8732	1,94	2,7439(9)	151,7

Poznámka: Symetricky ekvivalentní pozice: ^a x, 1-y, -1/2+z; ^b 3/2-x, 1/2-y, 2-z; ^c 1-x, 1-y, 1-z; ^d 1-y, -y, 1-z; ^e 1-x, y, 3/2-z.

Změřená vibrační spektra **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O** jsou uvedena na obrázku č. 26. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže. V infračerveném spektru jsou v oblasti 3500 – 2500 cm⁻¹ vidět široké intenzivní pásy valenčních vibrací vazeb N–H a O–H, zapojených do vodíkových interakcí N–H...O, N–H...O a O–H...O. Intenzivní pásy v infračerveném spektru při 2358 a 2339 cm⁻¹ (2358 a 2340 cm⁻¹ Ramanovo spektrum) jsou charakteristickým projevem valenčních vibrací P–H vazby fosforanového aniontu.

Dále také silný pás s raménky v oblasti $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ odpovídající deformačním vibracím NH_2 skupiny a N–H triazolového kruhu. Výrazné pásy pod 200 cm^{-1} v Ramanově spektru odpovídají mřížovým módům krystalů. Tučně uvedené hodnoty jsou vlnočty fosforanového aniontu. Přiřazení vibračních projevů fosforanového aniontu bylo provedeno na základě dříve publikovaných prací^{73, 74, 75}.



Obrázek 26 Infračervené (ATR) a Ramanovo (780 nm) spektrum
3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O

Odečtené hodnoty vlnočtů:

IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3433m, 3285s, 3164s, 3054s, 2805s, 2743s, 2685s, **2358s**, **2339s**, **2305m**, 1661s, 1628s, 1541m, 1467w, 1391w, 1359w, 1165s, **1149s**, 1069w, 1054m, **1028s**, **1003s**, **813m**, 800m, 720w, 691m, 659m, 565m, 515m, **474m**, 374m, 241w, 198w, 176w, 157w, 146w, 135w

Raman ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3168m, **2358s**, **2340s**, **2306w**, 1699w, 1661w, 1618w, 1470w, 1393w, **1197w**, **1159m**, **1094m**, 1056m, **1040s**, 1011m, **916m**, **827w**, 796w, 663m, 520w, **476m**, 373m, 142s, 132s, 109s, 93s, 75s, 61s

Pro ověření homogenity připravené soli **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O** byl změřen práškový RTG záznam, který byl následně porovnán s teoreticky vypočteným difrakčním záznamem. Vybraná difrakční maxima změřeného difrakčního záznamu jsou odečtena v tabulce č. 28.

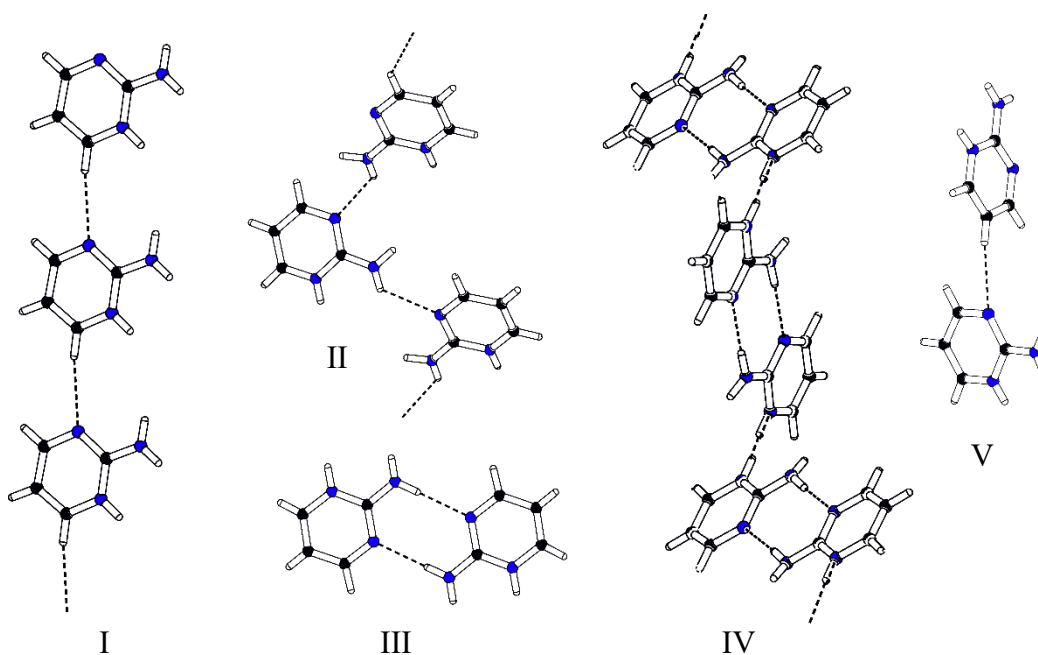
Tabulka 28 Vybraná maxima práškové RTG difrakce **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O**

Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
15,03	5,90	21
18,00	4,93	11
19,84	4,48	7
20,30	4,37	7
21,24	4,18	5
21,54	4,12	12
21,79	4,08	43
24,54	3,63	15
25,68	3,47	100
25,87	3,44	43
26,57	3,36	7
27,12	3,29	6
28,19	3,17	22
31,00	2,88	17
31,07	2,88	15
32,34	2,77	16
32,74	2,73	14
35,05	2,56	8
38,95	2,31	6
52,78	1,73	5
53,15	1,72	5

5.3 Shrnutí

V rámci této bakalářské práce bylo připraveno šest nových sloučenin – tři soli kyseliny seleničité (**2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O**, **3-AT(1+)HSeO₃** a **3,5-DAT(1+)HSeO₃**) a tři soli kyseliny fosforené (**2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O**, **3-AT(1+)H₂PO₂** a **3,5-DAT(1+)H₂PO₂·½H₂O**). Z krystalizačních roztoků vytvořených s bázemi 4-AT, BiGua a AmGua se žádnou pevnou fází připravit nepovedlo. V roztocích s kyselinou seleničitou docházelo k vyredukování elementárního selenu. Roztoky s kyselinou fosforenou se v průběhu krystalizace postupně zahustily na čirou olejovitou kapalinu bez tendence ke krystalizaci.

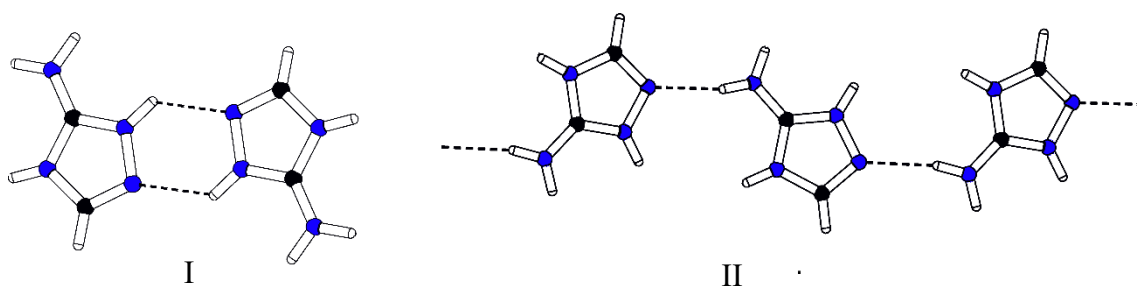
Pokud porovnáme struktury anorganických solí či komplexů obsahující kation 2-AMP(1+) můžeme pozorovat pět různých typů jejich vzájemného propojení (viz obrázek č. 27 – typy I až V). Prvním z nich je propojení pomocí vodíkových interakcí C–H...N (typ I), který se vyskytuje v obou připravených sloučeninách **2-AMP(1+)HSeO₃·½H₂O** a **2-AMP(1+)H₂PO₂·H₂O**. Propojení pomocí vodíkových interakcí C–H...N nastává také u typu V, což lze vidět například ve struktuře (2-AMP(1+))₂SO₄ (cit. ⁷⁶). Ve zbylých typech propojení (typ II, III a IV) dochází k vodíkovým interakcím N–H...N – typ II můžeme pozorovat například ve struktuře 2-AMP(1+)ClO₄ (cit. ⁷⁷), typ III ve struktuře 2-AMP(2+)[MnBr₂(H₂O)₄]Br₂ (cit. ⁷⁸) a typ IV ve struktuře (2-AMP)(2-AMP(1+))ClO₄ (cit. ⁷⁹), kde je vždy spojena dvojice kationtu a nenabitě molekuly 2-AMP. K propojení bází mezi sebou však vůbec docházet nemusí – např. (2-AMP)₃(H₃BO₃)₂ (cit. ¹⁴) či (2-AMP(1+))₂SeO₄·H₂O (cit. ⁸⁰).



Obrázek 27 Typy propojení kationtů 2-AMP(1+) (C – černá, H – bílá, N – modrá)

V krystalových strukturách solí obsahujících kation 3-AT(1+) lze pozorovat dva různé typy jejich vzájemného propojení (viz obrázek č. 28 – typy I a II). V obou typech propojení dochází k vodíkovým interakcím N–H...N typu. V prvním případě (typ I; obrázek č. 28) vznikají prostřednictvím dusíkových atomů pětičlenného cyklu centrosymetrické páry, tento motiv lze pozorovat například ve struktuře 3-AT(1+)ClO₄ (cit. ⁸¹).

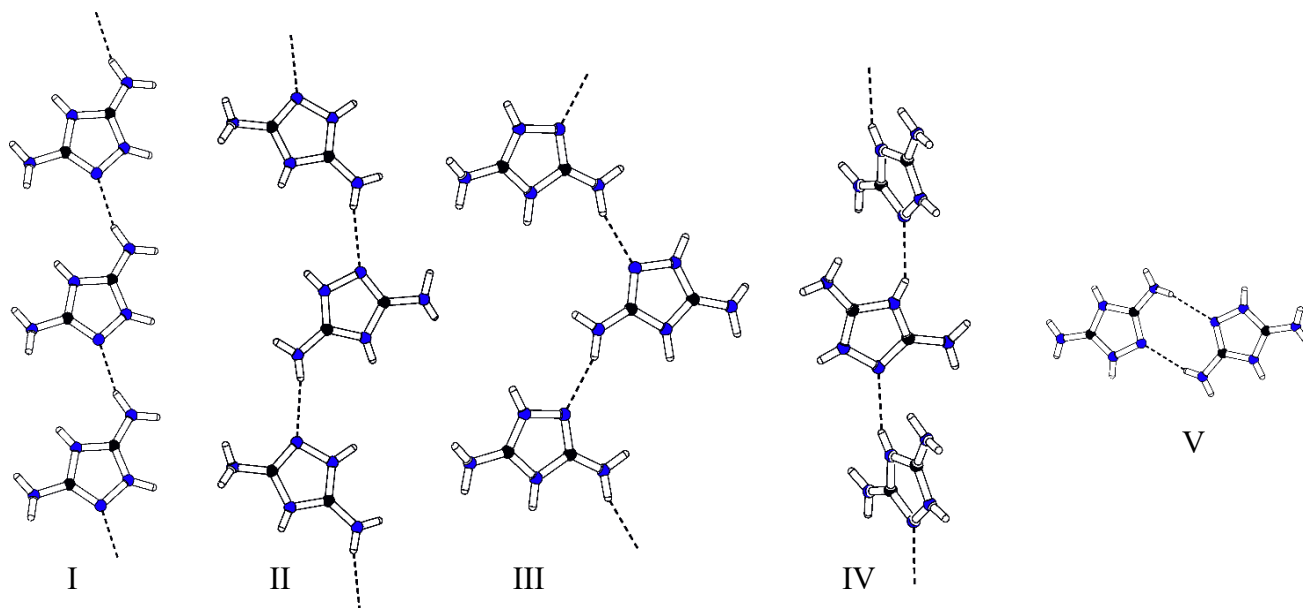
Druhý případ (typ II) je tvořen pouze jednou vodíkovou vazbou N–H...N aminoskupiny s dusíkovým atomem aromatického kruhu, což vede ke vzniku řetězce kationtů (viz obrázek č. 28). Řetězce 3-AT kationtů lze pozorovat u připravené sloučeniny **3-AT(1+)HSeO₃** v předkládané práci. Příkladem soli, kde k propojení bází mezi sebou nedochází je struktura soli **3-AT(1+)H₂PO₂**.



Obrázek 28 Typy propojení kationtů 3-AT(1+) (C – černá, H – bílá, N – modrá)

Porovnáme-li krystalové struktury obsahující kation 3,5-DAT(1+), lze pozorovat pět různých typů jejich propojení (viz obrázek č. 29 – typy I až V). Ve všech pozorovaných typech se nachází vodíkové vazby typu N–H...N. V případě prvních čtyř typů (typ I – IV) se mezi dvěma sousedními molekulami kationtu vyskytuje pouze jedna tato vazba, což vede ke vzniku dlouhých řetězců. Typ I lze najít například ve struktuře 3,5-DAT(1+)H₂PO₄ (cit. ¹³), typ II například ve struktuře připravené soli **3,5-DAT(1+)HSeO₃** a typ III je například ve struktuře 3,5-DAT(1+)NO₃ (cit. ¹³). Řetězce typu I až III jsou tvořeny vazbou N–H aminoskupiny a dusíkovým atomem triazolového kruhu. Zatímco typ IV, který se nachází ve struktuře (3,5-DAT(1+))₂Cl₂·H₂O (cit. ¹³), je tvořen vodíkovou vazbou mezi dusíkovými atomy triazolových kruhů. V případě typu V se mezi dvěma sousedními molekulami kationtu 3,5-DAT(1+) vyskytují dvě tyto

vazby, což vede ke vzniku centrosymetrických struktur. Tento typ propojení lze pozorovat u připravené soli $3,5\text{-DAT}(1+)\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.



Obrázek 29 Typy propojení kationtů 3,5-DAT(1+) (C – černá, H – bílá, N – modrá)

Bohužel, jak je patrné z tabulky č. 10, kde jsou uvedeny krystalové soustavy a prostorové grupy jednotlivých produktů, všechny získané soli mají ve své struktuře střed symetrie. Žádná nově připravená sůl tedy nespĺňuje symetrické podmínky k tomu, aby mohla být použita pro generování druhé harmonické frekvence.

6 Závěr

Tato bakalářská práce byla zaměřena na přípravu nových molekulárních krystalů vhodných pro nelineární optiku – speciálně generování druhé harmonické frekvence. Z celkem 14 krystalizačních systémů dvou anorganických kyselin (kys. seleničitá a kys. fosforá) se šesti organickými bázemi (2-AMP, 3-AT, 4-AT, 3,5-DAT, AmGua, BiGua) se povedlo připravit šest nových sloučenin. Získané produkty byly charakterizovány pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie, pomocí práškové a monokrystalové RTG difrakce. Bohužel symetrie připravených krystalů neumožňuje jejich využití pro NLO efekty 2. řádu (tj. generování druhé harmonické frekvence).

7 Přehled bibliografických citací

- [1] Malý, P.: *Optika*. 2. přeprac. vyd. Praha, Karolinum 2013.
- [2] Malý, P.; Trojánek, F.: *Laserová fyzika a nelineární optika*. Praha, MatfyzPress 2022.
- [3] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, **7**:4, 118-119 (1961).
- [4] Boyd, R. W.: *Nonlinear optics*. 3. vyd. USA, Academic Press 2008.
- [5] Young, M.: *Optics and Lasers: Including Fibers and Optical Waveguides*. 5. vyd. Springer 2000.
- [6] Träger, F. (Ed.): *Springer handbook of lasers and optics*. 2. vyd. Springer 2012.
- [7] Matulková, I.; Němec, I.; Němec, P.: Materiály pro generování druhé harmonické frekvence. *Československý časopis pro fyziku*, **61**:2, 76-84 (2011).
- [8] Aakeröy, C. B.; Hitchcock, P. B.; Moyle, B. D.; Seddon, K. R.: A Novel Class of Salts for Second Harmonic Generation. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **23**, 1856-1859 (1989).
- [9] Chen, B.; Qian, G.; Chen, X.: *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications*. Springer 2014.
- [10] Bano, R.; Asghar, M.; Ayub, K.; Mahmood, T.; Iqbal, J.; Tabassum, S.; Zakaria, R.; Gilani, M. A.: A Theoretical Perspective on Strategies for Modeling High Performance Nonlinear Optical Materials. *Frontiers in Materials*, **8**, 783239 (2021).
- [11] Castet, F.; Tonnelé, C.; Muccioli, L.; Champagne, B.: Predicting the Second-Order Nonlinear Optical Responses of Organic Materials: The Role of Dynamics. *Accounts of Chemical Research*, **55**:24, 3716-3726 (2022).
- [12] Matulková, I.; Cihelka, J.; Pojarová, M.; Fejfarová, K.; Dušek, M.; Vaněk, P.; Kroupa, J.; Krupková, R.; Fábry, J.; Němec, I.: A new series of 3,5-diamino-1,2,4-triazolium(1+) inorganic salts and their potential in crystal engineering of novel NLO materials. *Cryst.EngComm*, **14**, 4625-4636 (2012).
- [13] Kloda, M.; Matulková, I.; Císařová, I.; Becker, P.; Bohatý, L.; Němec, P.; Gyepes, R.; Němec, I.: Cocrystals of 2-Aminopyrimidine with Boric Acid—Crystal Engineering of a Novel Nonlinear Optically (NLO) Active Crystal. *Crystals*, **9**:8, 403 (2019).
- [14] Matulková, I.; Němec, I.; Císařová, I.; Němec, P.; Mička, Z.: Inorganic salts of biguanide – Searching for new materials for second harmonic generation. *Journal of Molecular Structure*, **886**, 103-120 (2008).
- [15] Němec, I.; Matulková, I.; Krumbe, W.; Andersen L.; Císařová, I.; Kroupa, J.; Němec, P.; Bohatý, L.; Becker, P.: Linear and nonlinear optical properties, pyroelectricity and vibrational spectroscopy of polar guanidinium hydrogen phosphite, GuH_2PO_3 , and hydrogen selenite, GuHSeO_3 . *Optical Materials*, **111**, 110722 (2021).
- [16] Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.: *Inorganic chemistry*. 5. vyd. Pearson 2018.
- [17] Lide, D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. 84. vyd. CRC Press 2004.

- [18] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of the elements*. 2. vyd. Butterworth-Heinemann 1997.
- [19] New Jersey Department of Health and Senior Service: *Hazardous substance fact sheet: Selenious Acid*. Dostupné z URL: <<https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/2762.pdf>> [cit. 4.5.2023]
- [20] Rakhimov, A. I.; Shul'man, R. B.; Fedunov, R. G.: Oxidation of 6-Methyl-2,4-dioxypyrimidine with Selenious Acid. *Russian Journal of General Chemistry*, **81**:11, 2328-2331 (2011)
- [21] Sadek, S. A.; Basmadjian, G. P.; Ice, R. D.: Labeling radiopharmaceuticals with Se-75 - using Se-75 selenious acid. *Nuclear Medicine Communications*, **3**:4, 247-250 (1982).
- [22] Toxin and Toxin Target Database (T3DB): *Selenous acid*. Dostupné z URL: <<http://www.t3db.ca/toxins/T3D1837>> [cit. 4.5.2023]
- [23] Langner, B. E.: Selenium and Selenium Compounds In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000; p. 245–260.
- [24] Bai, Z. Y.; Lee, J.; Kim, H.; Kuk, Y.; Choi, M. H.; Hu, C. L.; Ok, K. M.: A Rare-Earth Selenite with Unexpectedly Well-Balanced Ultraviolet Nonlinear Optical Functionality, $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$. *Small*, **19**, 2207709 (2023).
- [25] Wu, C.; Li, L.; Lin, L.; Huang, Z.; Humphrey, M. G.; Zhang, C.: Enhancement of Second-Order Optical Nonlinearity in a Lutetium Selenite by Monodentate Anion Partial Substitution. *Chemistry of Materials*, **32**:7, 3043-3053 (2020).
- [26] Zhao, H.; Gong, P.; Zhang, X.; Lin, Z.; Hu, Z.; Wu, Y.: Selenite bromide nonlinear optical materials $\text{Pb}_2\text{GaF}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Br}$ and $\text{Pb}_2\text{NbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Br}$: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*, **49**:40, 14046-14051 (2020).
- [27] Lukeš, I.: *Systematická anorganická chemie*. Praha, Karolinum 2009.
- [28] Long, Y.; Dong, X.; Huang, L.; Zeng, H.; Lin, Z.; Zhou, L.; Zou, G.: $\text{BaSb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3\text{Cl}_2$: An excellent UV nonlinear optical hypophosphite exhibiting strong second-harmonic generation response. *Materials Today Physics*, **28**, 100876 (2022).
- [29] Fogl, J.; Volka, K.: *Analytické tabulky*. 7. vyd. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2000.
- [30] Koroleva, E. V.; Gusak, K. N.; Ignatovich, Zh. V.: Synthesis and applications of 2-aminopyrimidine derivatives as key intermediates in chemical synthesis of biomolecules. *Russian Chemical Reviews*, **79**:8, 655-681 (2010)
- [31] Moustafa, A. H.; Ahmed, W. W.; Khodairy, A.: Syntheses of Some New N-Linked Pyrimidine-2-amines with Pyrazinopyrimidines, Thienopyrimidines, and Benzazoles via Reactions of Various Nucleophiles with Cyanamides. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **54**:6, 3490-3497 (2017).
- [32] Iqbal, S.; Shaikh, N. N.; Khan, K. M.; Kiran, S.; Naz, S.; Ul-Haq, Z.; Perveen, S.; Choudhary, M.I.: Synthesis of 2-Aminopyrimidine Derivatives and Their Evaluation as β -Glucuronidase Inhibitors: In Vitro and In Silico Studies. *Molecules*, **27**:22, 7786 (2022).

- [33] Song, Y.; Massera, C.; van Albada, G. A.; Lanfredi, A. M. M.; Reedijk, J.: Synthesis, structural characterisation and solvatochromism of a Ni(II) and a Co(II) compound with 2-aminopyrimidine as a ligand. *Journal of Molecular Structure*, **732**:1, 83-88 (2005).
- [34] Aakeröy, Ch. B.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.: Organic Salts of L-Tartaric Acid: Materials for Second Harmonic Generation with a Crystal Structure Governed by an Anionic Hydrogen-bonded Network. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **7**, 553-555 (1992).
- [35] Sigma-Aldrich. *Bezpečnostní list: 2-Aminopyrimidine*. Dostupné z URL: <<https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/sds/aldrich/a78608>> [cit. 14.5.2023]
- [36] United States Environmental Protection Agency: *Amitrole*. Dostupné z URL: <<https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/details/DTXSID0020076>> [cit. 5.5.2023]
- [37] Choudhary, S. K.; Trivedi, M.; Sogani, N.: Synthesis and characterization of carbamates derivatives from 4-amino-1,2,4-triazole. *Indian Journal of Chemistry*, **61**, 1113-1119 (2022).
- [38] Li, X.; Du, C.; Cong, Y.; Zhao, H.: Solubility determination and thermodynamic modelling of 3-amino-1,2,4-triazole in ten organic solvents from T = 283.15 K to T = 318.15 K and mixing properties of solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **104**, 189-200 (2017).
- [39] Matulková, I.; Němec, I.; Císařová, I.; Němec, P.; Mička, Z.: Novel material for second harmonic generation: 3-amino-1,2,4-triazolinium(1+) hydrogen L-tartrate. *Journal of Molecular Structure*, **834-836**, 328-355 (2007).
- [40] Li, W.; Jia, H. P.; Ju, Z. F.; Zhang, J.: A Novel Chiral Cd(II) Coordination Polymer Based on Achiral Unsymmetrical 3-Amino-1,2,4-triazole with an Unprecedented μ_4 -Bridging Mode. *Crystal Growth & Design*, **6**:9, 2136-2140 (2006).
- [41] National Center for Biotechnology Information. 2023. *PubChem Annotation Record for AMITROLE*, Source: Hazardous Substances Data Bank (HSDB). Dostupné z URL: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amitrole>> [cit. 5.5.2023].
- [42] Matulková, I.; Němec, I.; Teubner, K.; Němec, P.; Mička, Z.: Novel compounds of 4-amino-1,2,4-triazole with dicarboxylic acids – crystal structures, vibrational spectra and non-linear optical properties. *Journal of Molecular Structure*, **873**, 46-60 (2008).
- [43] Chemicalbook.com. 2023. *4-Amino-4H-1,2,4-triazole CAS#: 584-13-4*. Dostupné z URL: <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6117957.htm> [cit. 5.5.2023].
- [44] Süleymanoğlu, N.; Ünver, Y.; Ustabas, R.; Direkel, Ş.; Alpaslan, G.: Antileishmanial activity study and theoretical calculations for 4-amino-1,2,4-triazole derivatives. *Journal of Molecular Structure*, **1144**, 80-86 (2017).
- [45] Sigma-Aldrich. *Bezpečnostní list: 4-Amino-4H-1,2,4-triazol*. Dostupné z URL: <https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/msds/MDA_CHEM-801309?Origin=PDP> [cit. 5.5.2023]

- [46] Guennoun, L.; El jastimi, J.; Marakchi, K.; Kabbaj, O. K.; El Hajji, A.; Zaydoun, S.: Molecular geometry and vibrational studies of 3,5-diamino-1,2,4-triazole using quantum chemical calculations and FT-IR and FR-Raman spectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **78**, 347-353 (2011).
- [47] Zhang, Y.; Chen, K.: Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new carboxylate-dependent Cd(II)-guanazole (3,5-diamino-1,2,4-triazole) frameworks. *Inorganic Chemistry Communications*, **35**, 1-4 (2013).
- [48] Zhang, G.-F.; Gao, L.; Li, P.; Zhao, F.-Q.; Fan, X.-Z.; Chen, N. Xiang, X.-P.; Gao, H.-C.; Wang, J: Structural diversity in trinuclear nickel(II) complexes of 3,5-diamino-1,2,4-triazole. *Journal of Coordination Chemistry*, **64**:20, 3551-3559 (2011).
- [49] Antherjanam, S.; Saraswathyamma, B.: Electrochemical preparation and the characterizations of poly(3,5-diamino 1,2,4-triazole) film for the selective determination of pyridoxine in pharmaceutical formulations. *Chemical Papers*, doi: 10.1007/s11696-023-02777-5 (2023).
- [50] Chernyshev, V. M.; Rakitov, V. A.; Astakhov, A. V.; Sokolov, A. N.; Zemlyakov, N. D.; Taranushich, V. A.: Regioselective synthesis of alkyl derivatives of 3,5-diamino-1,2,4-triazole. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **79**, 624-630 (2006).
- [51] Bhattacharya, S.; Pal, S.; Natarajan, S.: Switchable Room-Temperature Ferroelectric Behavior, Selective Sorption and Solvent-Exchange Studies of [H₃O][Co₂(dat)(sdba)₂]·H₂sdba·5 H₂O. *ChemPlusChem*, **81**:8, 733-742 (2016).
- [52] Chemicalbook.com. 2023. *1H-1,2,4-Triazole-3,5-diamine CASX#: 1455-77-2*. Dostupné z URL: <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3756001.htm> [cit. 6.5.2023].
- [53] National Centre for Biotechnology Information. 2023. *PubChem Compound Summary for CID 2146, Aminoguanidine*. Dostupné z URL: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aminoguanidine>> [cit. 14.5.2023].
- [54] Güthner, T.; Mertschenk, B.; Schulz, B.: Guanidine and Derivatives. In: : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany (2000).
- [55] Budavari, S.(Ed.): *The Merck Index, an eyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 11. vyd. Merck and Co., Inc., Rahway, New Jersey, USA (1989).
- [56] Smith, G. B. L.; Anzelmi, E.: Reduction of Nitroguanidine. III. Synthesis of Aminoguanidine. *Journal of the American Chemical Society*, **57**:12, 2730 (1935).
- [57] Saadat, S.; Beheshti, F.; Askari, V. R.; Hosseini, M.; Roshan, N. M.; Boskabady, M. H.: Aminoguanidine affects systemic and lung inflammation induced by lipopolysaccharide in rats. *Respiratory Research*, **20**, 96 (2019).
- [58] Machácková, Z.; Němec, I.; Teubner, K.; Němec, P.; Vaněk, P.; Mička, Z.: The crystal structure, vibrational spektra, thermal behaviour and second harmonic generation of aminoguanidinium(1+) hydrogen L-tartrate monohydrate. *Journal of Molecular Structure*, **832**, 101-107 (2007).
- [59] Ray, P.: Complex Compounds of Biguanides and Guanylureas with Metallic Elements. *Chemical Reviews*, **61**:4, 313-359 (1961).

- [60] Omnic 9.2.98; Version 9.2; ThermoFisher Scientific Inc. 1992-2012.
- [61] Omnic for Dispersive Raman 8.2.121; Version 8.2; Thermo Fisher Scientific Inc. 1992-2009.
- [62] Bruker. SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2019).
- [63] Bruker. SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2005).
- [64] Bruker, Apex4 suite, Bruker AXS. Karlsruhe, Germany (2021).
- [65] Sheldrick, G. M.: Using phases to determine the space group. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **74**, 353 (2018).
- [66] Lübben, J.; Wandtke, C. M.; Hübschle, C. B.; Ruf, M.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B.: Aspherical scattering factors for SHELXL-model, implementation and application. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **75**:1, 50-62 (2019).
- [67] Spek, A. L.: What makes a crystal structure report valid?. *Inorganica Chimica Acta*, **470**, 232-237 (2018).
- [68] Farrugia, L. J.: WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, **45**:4, 849-854 (2012).
- [69] Mercury, Version 2022.3.0, CCDC 2001-2022.
- [70] X'Pert HighScore, Version 2.2.9, PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands (2009).
- [71] Němec, I.; Chudoba, V.; Havlíček, D.; Císařová, I.; Mička, Z.: Preparation, Crystal Structure, Vibrational Spectra, and Thermal Behavior of *N*, *N'*-Dimethylpiperazinium(2+) Hydrogen Selenite. *Journal of Solid State Chemistry*, **161**:2, 312-318 (2001).
- [72] Mička, Z.; Němec, I.; Vojtíšek, P.; Ondráček, J.: Crystal Structure and Infrared Absorption Spectra of Magnesium(II) Hydrogen Selenite Tetrahydrate, Mg(HSeO₃)₂·4H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, **122**:2, 338-342 (1996).
- [73] Bickley, R. I.; Edwards, H. G. M.; Knowles, A.; Tait, J. K. F.; Gustar, R. E.; Mihara, D.; Rose, S. J.: Vibrational spectroscopic study of the hypophosphite and phosphite anions, H₂PO₂²⁻ and HPO₂²⁻, and of their deuterated analogues in the solid state and in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **50**:7, 1277-1285 (1994).
- [74] Liu, R.; Moody, P. R.; Vanburen, A. S.; Clark, J. A.; Krauser, J. A.; Tate, D. R.: On assignment of fundamental vibrational modes of hypophosphite anion and its deuterated analogue. *Vibrational Spectroscopy*, **10**:2, 325-329 (1996).
- [75] Masamichi, T.: Vibrational Spectra of Phosphite and Hypophosphite Anions, and the Characteristic Frequencies of PO₃²⁻ and PO₂⁻ Groups. *Journal of the American Chemical Society*, **79**:6, 1351-1354 (1957).
- [76] Hu, H.-L.; Yeh, C.-W.: Bis(2-aminopyrimidin-1-ium) sulfate. *Acta Crystallographica Section E*, **68**:10, o2925 (2012).
- [77] Ye, M.-D.; Hu, M.-L.; Ye, C.-P.: Crystal structure of 2-aminopyrimidin-1-ium Perchlorate, (C₄H₆N₃)ClO₄. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, **217**:1, 501-502 (2002).

- [78] Lee, J.-H. P.; Lewis, B. D.; Mendes, J. M.; Turnbull, M. M.; Awwadi, F. F.: Transition metal halide salts and complexes of 2-aminopyrimidine: manganese(II) compounds – crystal structures of (2-aminopyrimidinium)₄ [MnCl₄(H₂O)]₂, [(2-aminopyrimidine)₂MnBr₂(H₂O)₂·2H₂O] and (2-aminopyrimidinium)²⁺[MnBr₂(H₂O)₄]Br₂. *Journal of Coordination Chemistry*, **56**:16, 1425-1442 (2003).
- [79] Czupiński, O.; Wojtaś, M.; Ciunik, Z.; Jakubas, R.: Structure, phase transitions, dielectric and spectroscopic studies of the 2-aminopyrimidinium salts: [(2-NH₂C₄N₂H₃)₂H][ClO₄] and [2-NH₂C₄N₂H₄][BF₄]. *Solid State Sciences*, **8**:1, 86-96 (2006).
- [80] Daszkiewicz, M.: Complex hydrogen bonding patterns in bis(2-aminopyrimidinium) selenate monohydrate. Interrelation among graph-set descriptors. *Structural Chemistry*, **23**, 307-313 (2012).
- [81] Matulková, I.: *Syntéza a studium elektronově bohatých dusíkatých sloučenin s anorganickými a organickými kyselinami - nové materiály pro nelineární optiku*. Disertační práce. Katedra anorganické chemie, PřF UK v Praze, Praha 2007.