

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Jana Mathauserová

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NOVÝCH  
MOLEKULÁRNÍCH MATERIÁLŮ PRO NELINEÁRNÍ  
OPTIKU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL MOLECULAR  
MATERIALS FOR NONLINEAR OPTICS**

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.

Praha 2011

## **Abstrakt**

Obsahem předkládané bakalářské práce je studium sloučenin biuretu a 2-aminopyrimidinu s ohledem na přípravu nových materiálů vhodných pro využití v nelineární optice. Primární snahou první části práce bylo připravit soli či adukty biuretu s anorganickými i organickými kyselinami, případně s močovinou nebo biguanidem. V druhé části práce byla pozornost věnována hledání nových solí 2-aminopyrimidinu, a také hlubší charakterizaci dříve připravených materiálů.

Připravené materiály byly studovány především pomocí metod vibrační spektroskopie a RTG difrakce. V práci byly také využity kvantově-chemické výpočty pro odhad nelineárních optických vlastností vybraných molekul a také pro interpretaci vibračních spekter. U vybraných materiálů byla na závěr studována účinnost generování druhé harmonické frekvence na práškových vzorcích.

## **Abstract**

The main issue of this bachelor thesis is the investigation of salts and cocrystals of biuret and 2-aminopyrimidine in consideration of their usage in the field of nonlinear optics. The first attempt of this thesis was preparation of compounds combining biuret with organic or inorganic acids, urea and biguanide. The second part is focused on the searching of new salts of 2-aminopyrimidine and on further characterisation of its formerly prepared compounds.

The methods employed to investigate the prepared materials include vibrational spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The theoretical quantum mechanical calculations were used to predict the nonlinear optical properties of selected molecules and also for the interpretation of the recorded vibrational spectra. Measurements of second harmonic generation efficiency of selected powder samples were performed.

## **Klíčová slova:**

Nelineární optika, druhá harmonická frekvence, vibrační spektroskopie, biuret, 2-aminopyrimidin, biguanid, kyselina kyanurová, kyanuramid.

## **Keywords:**

Nonlinear optics, second harmonic generation, vibrational spectroscopy, biuret, 2-aminopyrimidine, biguanide, cyanuric acid, ammelide.

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a grantového projektu GAČR 203/09/0878.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem tuto 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.

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

V Praze dne 30. května 2011.

.....

Jana Mathauserová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala svému školiteli Doc. RNDr. Ivanu Němcovi, PhD., za vedení a odborné konzultace. Dále děkuji RNDr. Ivaně Císařové, CSc., za řešení rentgenových struktur a Vlastimile Pitterové za změření práškových difraktogramů. Za měření generování druhé harmonické frekvence děkuji RNDr. Nadě Tesařové.

# 1. OBSAH

1. Obsah .....	4
2. Seznam zkratk a symbolů.....	5
3. Úvod.....	6
3.1 Nelineární optika .....	6
3.2 Vybrané organické molekuly.....	10
Biuret.....	11
2-Aminopyrimidin.....	13
4. Cíl práce .....	14
5. Experimentální část.....	15
5.1 Příprava sloučenin biuretu a organických kyselin.....	15
5.2 Příprava sloučenin biuretu a anorganických kyselin.....	15
5.3 Příprava sloučenin 2-aminopyrimidinu a anorganických kyselin .....	16
5.4 Použité metody měření .....	16
6. Výsledky .....	18
6.1 Biuret (kvantově chemické výpočty).....	18
6.2 Systém biuret – organické kyseliny.....	22
Biuret – kyselina glutarová (1:1).....	23
Biuret – kyselina šťavelová (4:3) dihydrát.....	26
6.3 Systém biuret – anorganické kyseliny.....	29
Biuret – kyselina boritá (3:2) .....	29
Biuret – kyselina kyanurová (1:1).....	32
Biuret – kyselina kyanurová (1:1) hydrát.....	34
6.4 Další sloučeniny odvozené od biuretu.....	37
Hydrát kyanurátu biguanidinia(1+).....	37
Kyanurát biguanidinia(1+).....	39
Kyanuramid biguanidinia(1+).....	41
6.5 Kation 2-aminopyrimidinia(1+) (kvantově chemické výpočty).....	43
6.6 Systém 2-aminopyrimidin – anorganické kyseliny .....	48
Hydrogenfosforitan aminopyrimidinia.....	49
7. Měření SHG polykrystalických vzorků .....	52
9. Diskuze.....	54
9. Závěr .....	58
10. Seznam citované literatury.....	59
11. Příloha .....	61

## 2. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

SHG	generování druhé harmonické frekvence (second harmonic generation)
NLO	nelineární optika (non-linear optics)
ADIP	kyselina adipová
JANT	kyselina jantarová
MALON	kyselina malonová
OX	kyselina šťavelová
TART	kyselina vinná
UREA	močovina
KDP	dihydrogenfosforečnan draselný
AMP	2-aminopyrimidin
AMP-SO4	hydrogensíran aminopyrimidinia(1+)
AMP <sub>2</sub> -SO4	síran aminopyrimidinia(1+)
AMP-NO3	dusičnan aminopyrimidinia(1+)
AMP-PO4	dihydrogenfosforečnan aminopyrimidinia(1+)
AMP-PO4-AQ	hydrát dihydrogenfosforečnanu aminopyrimidinia(1+)
BIU	biuret
BIU-AQ	hydrát biuretu
BIU-GLUT	biuret-kyselina glutarová (1:1)
BIU-OX-AQ	biuret-kyselina šťavelová (4:3) dihydrát
BIU-CYA	biuret-kyselina kyanurová (1:1)
BIU-CYA-AQ	hemihydrát aduktu biuret - kyselina kyanurová (1:1)
AMP-PO3	hydrogenfosforitan 2-aminopyrimidinia(1+)
BIGUA	biguanid
BIGUA-CO3	uhlíčitan biguanidia(1+)
BIU-BO3	biuret-kyselina boritá (3:2)
BIGUA-CYA	kyanurát biguanidia(1+)
BIGUA-CYA-AQ	hydrát kyanurátu biguanidia(1+)
BIGUA-CYAM	kyanuramid biguanidia(1+)

### Symboly použité v rovnicích:

$\mu$	dipólový moment
$\alpha$	lineární polarizovatelnost
$E$	intenzita elektrického pole
$E_0$	amplituda intenzity elektrického pole
$P$	polarizace
$\chi^{(n)}$	tenzor susceptibility n-tého řádu
$I$	intenzita elektromagnetického záření
$\varphi$	fázový rozdíl
$P_i^{(2)}$	polarizace druhého řádu
$f$	frekvence
$\omega$	úhlová frekvence

### Symboly použité při interpretaci vibračních spekter:

w	slabý (weak)
m	střední (medium)
s	silný (strong)
v	valenční vibrace
$v_s$	symetrická valenční vibrace
$v_{as}$	antisymetrická valenční vibrace
$\delta$	rovinná deformační vibrace (scissoring, in-plane-bending)
$\gamma, \pi$	mimorovinná deformační vibrace (out-of-plane bending)
$\tau$	torsní vibrace (twisting vibration)
$\omega$	kývavá vibrace (wagging vibration)
$\rho$	kolébavá vibrace (rocking vibration)

### 3. ÚVOD

#### 3.1. Nelineární optika

Světlo dopadající na látku interaguje s jejími molekulami a působí jejich vibrační pohyb. Díky tomuto vibračnímu pohybu molekul může dojít k posunu valenčních elektronů, tedy k jejich vychýlení z rovnovážné polohy. Tímto se indukuje dipólový moment, který je pro malé intenzity pole úměrný lineární polarizovatelnosti molekuly.<sup>1</sup>

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

Po určité době se molekula vrací do rovnovážného stavu, který může být znovu porušen. Postupující vlnění tak může indukovat oscilaci dipólového momentu. V ideálním případě by oscilace probíhaly harmonicky a elektrony materiálu by kmitaly při frekvenci vstupujícího světla. Ve skutečnosti jsou oscilace anharmonické a mohou probíhat i při frekvencích rovných násobku vstupní frekvence. Oscilující dipól pak emituje světlo o této vyšší frekvenci. Na vzniku anharmonické vibrace má velký podíl také strukturní uspořádání částic v látce. Interakce mezi jednotlivými molekulami se mění, když se vlivem vibrací molekuly vzájemně přibližují nebo oddalují.

Prostorová změna rozložení náboje vede k polarizaci dielektrika. Při výše popsané interakci látky s elektromagnetickým zářením dochází vlivem vibrací ke změně rozložení nábojů a tudíž také k polarizaci. Některé struktury pevných látek mohou velice usnadnit vychýlení elektronů z jejich rovnovážné polohy. Obecně to mohou být například látky se skupinami bohatými na elektrony nebo s násobnými vazbami.<sup>2</sup> Díky tomu velikost polarizace  $P$  závisí na vlastnostech vloženého elektromagnetického pole i na vlastnostech daného materiálu (2).

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

Vlastnosti pole jsou v rovnici (2) reprezentovány intenzitou  $E$  a vlastnosti materiálu susceptibilitou  $\chi$ . Pro látky generující druhou harmonickou frekvenci, které jsou předmětem této práce, musí být člen  $\chi^{(2)}$  nenulový. Jelikož  $\chi^{(2)}$  reprezentuje vlastnost materiálu, musíme klást požadavky na připravované krystalické materiály. Podmínku nenulovosti členu  $\chi^{(2)}$  splňují pouze látky krystalizující v necentrosymetrické prostorové grupě. Makroskopické krystaly s inverzní symetrií nikdy nemohou mít SHG signál. Tato podmínka souvisí s anharmonickými vibracemi a mezimolekulárními interakcemi, které byly zmíněny výše. Tyto interakce se totiž

z makroskopického hlediska projeví pouze, pokud látka krystalizuje v necentrosymetrickém uspořádání.<sup>3</sup> Podmínka necentrosymetričnosti platí tak dobře, že test na generování SHG může být použit jako důkaz nepřítomnosti středu symetrie.<sup>4</sup>

NLO vlastnosti jsou pozorovány až v několika posledních desetiletích. To je dáno tím, že až do vynálezu laserů nebyl dostupný žádný zdroj dostatečně intenzivního světla, které by mohlo vyvolat měřitelné NLO jevy.<sup>4</sup> Vysvětlení podává rovnice (2). V klasické lineární optice lze závislost polarizace na intenzitě dopadajícího světla popsat pomocí rovnice (2) končící u prvního členu na pravé straně. Intenzita pole běžného světla je tak nízká, že kvadratické a další členy v rovnici (2) jsou zanedbatelně malé. Při použití málo intenzivního světla tak nemůžeme NLO jevy pozorovat. Kvadratické a případně vyšší členy jsou zanedbatelné pouze při ozáření dostatečně výkonným zdrojem světla, což bývá obvykle pulsní laser. Nelineární optika se tedy zabývá šířením velmi intenzivního záření v materiálovém prostředí, přičemž jako nelineární prostředí se nejčastěji používají krystalické látky.<sup>5</sup>

Okamžitá intenzita vkládaného pole ( $E_j$ ,  $E_k$ ) se dá vyjádřit pomocí harmonických funkcí (3). Po matematické úpravě součinnového členu lze vidět, že po průchodu záření o dvou různých frekvencích materiálem s optickými vlastnostmi druhého řádu dojde ke vzniku záření s frekvencí rovnou součtu nebo rozdílu vstupních frekvencí (4).<sup>4</sup>

$$E_j = E_{0j} \cdot \cos(\omega_1 \cdot t); E_k = E_{0k} \cdot \cos(\omega_2 \cdot t + \varphi) \quad (3)$$

$$P_i^{(2)} \sim E_j \cdot E_k \sim E_{0j} \cdot E_{0k} \cdot [\cos((\omega_1 - \omega_2) \cdot t - \varphi) + \cos((\omega_1 + \omega_2) \cdot t + \varphi)] \quad (4)$$

V rovnici (4) je popsán obecný případ, kdy dvě frekvence jsou různé. Proces generování druhé harmonické frekvence probíhá tak, že po ozáření laserem o vhodné frekvenci dojde v jednom kroku k zániku dvou fotonů o frekvenci  $\omega$  a vzniku jednoho fotonu o frekvenci  $2\omega$ , v tomto případě se sčítají dvě stejné frekvence. Záření odpovídající rozdílu frekvencí má frekvenci nulovou. Po průchodu laserového paprsku SHG materiálem můžeme tedy zaznamenat výstupní záření o poloviční vlnové délce (dvojnásobné energii). Závislost intenzity výstupního záření na intenzitě vstupního laserového paprsku by měla být pro SHG kvadratická (2). Intenzita záření produkovaného díky SHG závisí na polarizaci druhého řádu, která je jeho zdrojem. Jako polarizace druhého řádu  $P_i^{(2)}$  se označuje druhý člen v rovnici (2). Intenzita světla je úměrná druhé mocnině polarizovatelnosti, pro kvadratickou polarizaci tedy

platí (5). Intenzita světelného záření vzniklé druhé harmonické vlny tedy závisí na intenzitě elektrického pole, ale také na susceptibilitě materiálu, tedy na jeho vlastnostech a struktuře.

$$I(2\omega) \sim [P_i^{(2)}(2\omega)]^2 = [\chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega)]^2 \quad (5)$$

Je zřejmé, že vhodnost materiálu pro NLO přímo plyne z jeho struktury. Požadovaná látka by měla mít co nejvyšší koeficient  $\chi^{(2)}$ , měla by být snadno polarizovatelná a měla by krystalizovat v necentrosymetrické prostorové grupě. Dále je výhodné, aby byl materiál bezbarvý, čímž se lze vyhnout nežádoucí absorpci světla při ozařování laserem a případnému přehřátí systému.<sup>2</sup> Tato podmínka ovšem eliminuje velké množství jinak vhodných organických látek, jejichž chromofory mohou např. na aromatickém jádře zajistit dobrou polarizovatelnost molekuly. To jsou tzv. „push-pull“ systémy, které obsahují elektronový donor i akceptor, což usnadňuje vychýlení elektronového oblaku působením elektromagnetického záření.<sup>6</sup> Odolnost materiálu je však zásadní, protože v praxi bývá SHG materiálů využíváno např. pro změnu spektrální oblasti emise neladitelných laserů.<sup>7</sup>

I přes nevýhody popsané výše lze najít organické látky, které dobře generují SHG a zároveň splňují technické požadavky pro praktické využití. Jejich předností je zejména velká optická odolnost. Obvykle obsahují systém  $\pi$  vazeb, často je jejich součástí substituované aromatické jádro (například 2-methyl-4-nitroanilin<sup>8</sup>). Struktury mohou být obměňovány vnášením heteroatomů, jako je tomu v látce 3-methyl-4-nitropyridin-1-oxid. Obecně je však obtížné připravit necentrosymetrický krystal organické sloučeniny. Organické látky s vysokou polarizovatelností druhého řádu mají bohužel často také velký dipólmoment, což vede k tvorbě centrosymetrických dvojic ve struktuře.<sup>9</sup>

Anorganické materiály bývají stálejší i mechanicky odolnější, mají ale nižší susceptibilitu druhého řádu, čímž se snižuje i jejich účinnost SHG. Klasickým příkladem takové látky je  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) nebo  $\text{LiNbO}_3$  a  $\text{BaTiO}_3$ <sup>4</sup>. Jako nově připravený anorganický materiál lze uvést  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dopovaný  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>10</sup> Již zmíněný KDP se také běžně používá jako referenční látka pro posouzení relativní účinnosti SHG. NLO vlastnosti byly objeveny i u některých příměsových polovodičů jako například GaAs nebo InSb.<sup>1</sup>

Často využívanou možností je syntéza sloučenin kombinujících anorganické i organické látky. Příkladem takových látek jsou organoboronáty nebo tzv. „semiorganické“ soli.<sup>11</sup> Takové materiály jsou oproti čistě organickým stálejší,

odolnější proti rozkladu a díky přítomnosti organické látky vykazují vyšší hyperpolarizabilitu než čistě anorganické materiály.<sup>12</sup> Organická složka funguje jako nositel NLO vlastností a přítomnost anorganických sloučenin může indukovat necentrosymetrické uspořádání.

Z předchozího výčtu vlastností požadovaných pro NLO materiál může být jasné, že syntéza takových materiálů vyžaduje jistou strategii. Důležitý je jak pečlivý výběr výchozích látek, tak vyzkoušení několika obměn syntézy. Pro zajištění necentrosymetrické struktury se někdy používají chirální organické kyseliny nebo aminokyseliny.<sup>13</sup> To, že výsledný produkt nebude mít střed symetrie, nelze však zajistit jen použitím necentrosymetrických výchozích látek, protože ty se mohou uspořádat do centrosymetrického produktu. Totéž platí o výchozích látkách, které generují SHG – tento účinek může být díky středu symetrie také vyrušen. Často bývá využíváno schopnosti výchozích látek tvořit vodíkové vazby, které umožňují vznik solí a kokystalů. Vodíkové interakce mohou díky své směrovosti podpořit určité krystalové uspořádání a jsou proto často využívány v krystalovém inženýrství. Nesymetrické uspořádání potenciální SHG aktivní látky může například být indukováno reakcí polarizovatelné organické látky a anorganické látky, která je schopná tvořit vodíkové vazby.<sup>14</sup> Do jisté míry lze také ovlivnit krystalovou soustavu produktu použitím různých rozpouštědel a reakčního prostředí.<sup>2</sup>

Další omezení pro použitelnost krystalického materiálu jako generátoru druhé harmonické frekvence představuje tzv. fázový synchronismus. Mezi bodovými grupami bez středu symetrie je totiž ještě obsaženo několik grup, které obvykle nevykazují fázový synchronismus a jsou pro generování nevhodné (konkrétně grupy 422, 622,  $\infty 2$  pro negativně jednoosé krystaly a 4mm, 6mm,  $\infty m$  pro pozitivně jednoosé krystaly).<sup>4</sup> Pro prakticky využitelný materiál je přítomnost fázového synchronismu důležitá, protože zvyšuje účinnost SHG. Pro největší efektivitu je nutné, aby vstupní laserové a generované výstupní záření vykazovalo konstruktivní interferenci. Budicí a výstupní záření budou ve fázi, když indexy lomu materiálu budou stejné pro frekvenci  $\omega$  i pro frekvenci  $2\omega$ . Index lomu ale závisí na frekvenci světla, proto je tato podmínka všeobecně obtížně dosažitelná – pro fundamentální frekvenci je index lomu obecně jiný než pro druhou harmonickou. U anisotropních látek vykazujících dvojlom se může stát, že pro určitý směr šíření světla se indexy lomu  $\omega$  a  $2\omega$  vyrovnají. Vzniká-li řádný a mimořádný paprsek, pak rychlost mimořádného závisí na směru řádného paprsku. Z toho plyne, že pokud je krystal

ozáření budícím laserem ve vhodném směru, dojde ke sfázování budící a druhé harmonické vlny; při ozáření v jiném směru k tomuto nedojde. Nutnost orientace krystalu pro získání druhé harmonické vlny o určité intenzitě představuje problém při detekci SHG. Tomuto problému lze však předejít měřením SHG na vzorcích v práškovém stavu. Díky náhodnému rozložení a orientaci krystalitů je zajištěno, že alespoň pro některé částice vždy dojde ke konstruktivní interferenci, ať je vzorek ozařován v jakémkoliv směru.<sup>9</sup>

### 3.2. Vybrané organické molekuly – nositelé NLO vlastností

Smyslem této práce je příprava sloučenin s potenciálem pro využití v NLO. K přípravě takových látek byla použita strategie využívající vybrané organické molekuly jako nositele NLO vlastností. Pravděpodobnost vzniku necentrosymetrického produktu pak byla zvyšována využitím anorganických iontů nebo některých organických látek s vhodnou strukturou. Reakce těchto vybraných látek pak vedly jak ke vzniku kokystalů, tak v některých případech také ke vzniku solí.

Výchozí látky byly vybírány s ohledem na předchozí práce v oblasti syntézy látek pro NLO. Organické výchozí sloučeniny použité v této práci lze rozdělit do dvou skupin:

- **Necyklické sloučeniny s tzv. „Y-aromaticitou“**, které jsou formálně odvozené od guanidinu,
- **Heteroaromatické sloučeniny**, kde je nositelem NLO vlastností substituovaný heteroaromatický kruh.

Látky s Y-aromaticitou byly již úspěšně studovány. Patří mezi ně biguanid a jeho deriváty, popsané v diplomové práci Michaely Fridrichové.<sup>15</sup> Ukázalo se, že řada derivátů biguanidu má kromě vhodných optických vlastností také další vhodné fyzikální vlastnosti.<sup>15</sup> Deriváty biguanidu také obvykle dobře krystalizují.

Formálním nahrazením jednoho dusíkového heteroatomu v biguanidu vznikne guanylmočovina, další příklad SHG látky s Y-aromaticitou. Také samotná močovina a její soli také účinně generují SHG. Adukt kyseliny vinné a močoviny má téměř třikrát vyšší SHG účinnost než standard KDP.<sup>13</sup>

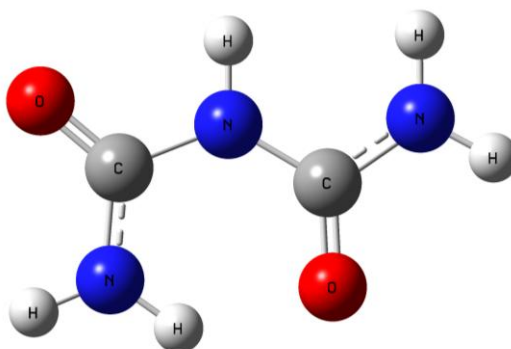
Pokud formálně nahradíme druhý atom dusíku v molekule biguanidu, dostáváme sloučeninu známou jako biuret. Dosud nebyla publikována žádná práce, která by studovala biuret nebo jeho deriváty jako látky s potenciálem pro NLO.

Druhou skupinou látek, které byly připravovány v rámci této práce, jsou sloučeniny obsahující jako organickou část 2-aminopyrimidin. Látky s aminopyrimidinovým skeletem byly na katedře anorganické chemie UK v Praze již studovány. Byly připraveny a charakterizovány sloučeniny 2,4,6-triaminopyrimidinu<sup>16</sup> a sloučeniny 2-aminopyrimidinu (AMP) s organickými i anorganickými kyselinami. Druhou harmonickou frekvenci generují tři z čistě organických produktů, a to hydrogenvínan 2-aminopyrimidinia(1+), vínan bis(2-aminopyrimidinia(1+)) a hydrogenmalát 2-aminopyrimidinia(1+).<sup>4</sup> Sloučeniny AMP s anorganickými kyselinami byly popsány v bakalářské práci Ivety Votrubcové.<sup>17</sup> Vzniklo množství produktů, z nichž pouze hydrogenfosforitan 2-aminopyrimidinia(1+) generuje druhou harmonickou frekvenci.<sup>17</sup> V předkládané práci byly také hledány další sloučeniny AMP.

Organické molekuly vybrané jako nositelé NLO vlastností jsou tedy biuret a 2-aminopyrimidin. O těchto dvou látkách pojednávají následující dva oddíly.

### **Biuret (BIU)**

Biuret neboli karbamylyurea má sumární vzorec  $C_2N_3O_2H_5$  a ačkoliv je často zobrazován s rovnoběžně orientovanými karbonylovými skupinami, díky odpuzování elektronových párů je pravděpodobnější druhé „trans“ prostorové uspořádání (viz obrázek 1).<sup>18</sup> Tyto struktury jsou až na malé výchylky planární.



*Obrázek 1: Biuret*

Stabilnějším tautomerem biuretu je keto-forma. Důsledkem je možnost tvorby šestičlenného kruhu interakcí dvou molekul biuretu. Ve sloučeninách, kde biuret vystupuje jako bidentátní ligand, je přítomen v „cis“-formě. Díky rozpustnosti biuretu ve vodě i v alkoholech (viz tabulka 1) bylo již prozkoumáno jeho chování při krystalizaci ze směsí různých rozpouštědel. Biuret krystalizovaný z vody poskytuje hydrát  $5C_2H_5N_3O_2 \cdot 4H_2O$ , který dehydratuje při  $110^\circ C$ . Oproti tomu při krystalizaci biuretu ze směsi vody a methanolu byl popsán vznik kokryystalu biuretu a kyseliny kyanurové v poměru 1:1.<sup>19</sup> Vzniká tedy kokrystal výchozí látky a produktu jejího rozkladu. Pokud jsou močovina nebo biuret zahřívány nad  $190^\circ C$  v kyselém roztoku za sníženého tlaku, dochází ke vzniku kyseliny kyanurové.<sup>20</sup> Biuret je tedy možné považovat za meziproduct rozkladu močoviny na kyselinu kyanurovou.<sup>21</sup>

Biuret je často využíván jako ligand v komplexech přechodných kovů, například trojmocného zlata nebo mědi<sup>22</sup>. Dobře známým příkladem je biuretová reakce<sup>23</sup>, která při použití peptidu místo biuretu slouží k důkazu sloučenin obsahujících dvě nebo více peptidových vazeb. Byly popsány také koordinační sloučeniny biuretu se samariem<sup>24</sup>, yttriem<sup>25</sup> nebo gadoliniem<sup>26</sup>. Biuret se vždy koordinuje bidentátně kyslíkovými atomy. Jiné deriváty biuretu působí jako inhibitory enzymů katalyzujících rozklad oligo- a polysacharidů, proto je zkoumán vliv struktury těchto derivátů na jejich reaktivitu a možnost jejich aplikace v oblasti léčiv.<sup>27</sup>

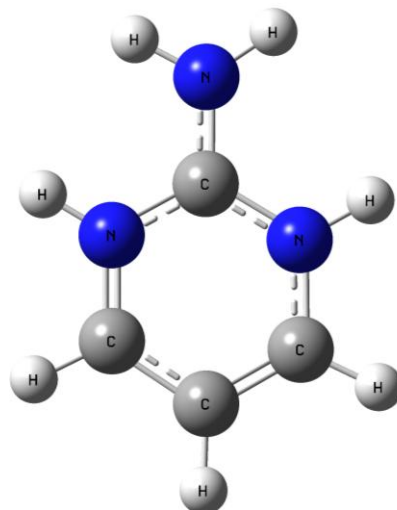
Ze struktur obsahujících biuret v kombinaci pouze s anorganickým aniontem byla popsána sůl biuretu a kyseliny chloristé. V této sloučenině je biuret překvapivě přítomen ve formě kationtu díky protonizaci jeho karbonylové skupiny silnou kyselinou chloristou.<sup>28</sup> Kromě chloristanu nebyly popsány žádné další sloučeniny biuretu s anorganickými ionty. Byly popsány pouze sloučeniny, kde je biuret jeden z ligandů na kovovém centru (například chloristan tetrakis(biuret)strontnatý).<sup>29</sup>

*Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti biuretu ( $C_2H_5N_3O_2$ )*

Relativní molekulová hmotnost	103.09
Barva	Bílá
Teplota tání [ $^\circ C$ ]	185-190 (rozkládá se)
Rozpustnost v alkoholu	Dobře rozpustný
Rozpustnost ve vodě při $25^\circ C$ [g/100g]	2.01
Rozpustnost ve vodě při $50^\circ C$ [g/100g]	7
Rozpustnost ve vodě při $75^\circ C$ [g/100g]	20

## 2-Aminopyrimidin (AMP)

2-Aminopyrimidin je heterocyklická aromatická sloučenina (viz obrázek 2). Spolu se svými funkčními deriváty nebo deriváty příbuzné látky 4-aminopyrimidinu je hojně využíván v organické syntéze. Jednou z předností těchto látek je totiž fakt, že podléhají Diels-Alderově reakci.<sup>30</sup> Díky této i dalším vlastnostem jsou vhodné pro syntézu léčiv.



Obrázek 2: 2-Aminopyrimidin

U některých derivátů AMP bylo zjištěno, že mohou působit jako inhibitory onkogenních kinas, takže jsou zkoumány jako potenciální protirakovinné preparáty.<sup>31</sup> Aminopyrimidinové jádro je také základem inhibitorů reverzní transkriptasy, které jsou používány pro léčbu HIV infekce.<sup>32</sup> Další možností farmaceutického využití příbuzných derivátů je léčba kloubních onemocnění, látky na bázi aminopyrimidinů mohou inhibovat enzym cathlepsin K, který je zodpovědný za degradaci kolagenových pojiv v organismech.<sup>33</sup> Jiné organické deriváty AMP jsou využívány jako antibakteriální a desinfekční látky.<sup>34</sup>

Aminopyrimidinový skelet je součástí dusíkatých bází thyminu a guaninu a má také široké aplikace v biochemii a jako součást biokatalyzátorů. AMP se ukázal také jako vhodný základ pro synézu nanomateriálů, molekulových sít a specifických calix arenů. Tvoří různě velké a různě tvarované dutiny prostřednictvím vodíkových vazeb.<sup>35</sup> S přechodnými kovy vytváří AMP také řadu koordinačních sloučenin.<sup>36</sup> Využívají se jako součást dvojrozměrných polymerů, ve kterých jsou komplexní sloučeniny propojeny můstky osahujícími atom dusíku.<sup>37</sup> AMP může vytvářet velké

množství koordinačních sloučenin s rozdílnou strukturou díky tomu, že má několik koordinačních míst a také velkou tendenci tvořit vodíkové vazby.<sup>38</sup> Díky těmto silným vodíkovým vazbám, donorovým atomům dusíku a možnosti  $\pi$ - $\pi$  interakce se AMP stává ideální látkou pro výzkum na poli supramolekulární chemie a často se využívá k přípravě krystalických organometalických sloučenin požadovaných vlastností.<sup>38</sup> Byla zkoumána také schopnost různých derivátů AMP tvořit nanostruktury s možností včlenění dalších molekul určité velikosti.<sup>39</sup> Struktura látek obsahujících AMP často závisí nejen na povaze dalších reagujících látek, ale také na postupu syntézy.<sup>40</sup>

Z hlediska supramolekulární chemie a krystalového inženýrství byly již zkoumány systémy nitrobenzoové kyseliny a několika různých 2,4-diaminopyrimidinových derivátů. Bylo zjištěno, že dochází k propojení těchto dvou výchozích látek pomocí vodíkových vazeb mezi deprotonovanou karboxylovou skupinou kyseliny, aminoskupinou 2,4-diaminopyrimidinu a protonovaným dusíkem ležícím v kruhu této organické báze. Tento strukturní motiv pak vede k různým stabilním nadmolekulárním strukturám; konkrétní struktura závisí na typu použitého derivátu 2,4-diaminopyrimidinu.<sup>41</sup> To vedlo k výzkumu obdobných reakčních systémů také s AMP místo 2,4-diaminopyrimidinu, protože systém vodíkových vazeb by v kombinaci s anorganickým nebo organickým iontem mohl vést ke krystalu vlastností vhodných pro NLO. Jak již bylo zmíněno, výzkum sloučenin AMP byl veden i na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty UK v Praze.

*Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti 2-aminopyrimidinu ( $C_4H_5N_3$ )*

Relativní molekulová hmotnost	95.1
Barva	Bílá
Bod tání [°C]	122-126
Bod varu [°C]	158
Rozpustnost ve vodě	Dobře rozpustný

#### 4. CÍL PRÁCE

Záměrem této práce bylo prozkoumat sloučeniny biuretu a 2-aminopyrimidinu s ohledem na přípravu nových materiálů vhodných pro využití v nelineární optice. Primární snahou bylo připravit soli či adukty biuretu s anorganickými i organickými kyselinami, případně s močovinou nebo biguanidem. Cílem druhé části práce byla

především detailní optická charakterizace hydrogenfosforitanu aminopyrimidina(1+), který byl poprvé připraven kolegyní Votrubcovou.<sup>17</sup>

Dalším z cílů bylo hledání možnosti přípravy nových podvojných solí aminopyrimidina s anorganickými anionty. Pro zvýšení pravděpodobnosti vzniku necentrosymetrických produktů byla zvolena kombinace trigonálně planárních a tetraedrických aniontů.

## **5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

Jednotlivé komponenty krystalizačních směsí byly směřovány v poměrech odpovídajících očekávané stechiometrii. Konkrétní postup přípravy směsí se u každého systému lišil, což je popsáno dále. U systémů s biuretem byla rozpustnost výchozích látek o něco horší než u AMP, proto byly směsi za intenzivního míchání mírně zahřívány a poté byly před krystalizací filtrovány přes filtrační papír.

Připravené směsi byly nechány krystalizovat za laboratorní teploty. Krystalizace byla za účelem získání kvalitních krystalů produktu zpomalována zatažením kádinek Parafilmem s několika otvory pro přístup vzduchu. Krystalizace trvala průměrně dva týdny.

Vzniklé produkty byly nejprve charakterizovány IR a Ramanovou spektroskopií. Pevné vzorky byly dále studovány práškovou rentgenografií, vhodné krystalické materiály byly ještě charakterizovány monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou.

### **5.1. Příprava sloučenin BIU a organických kyselin**

Pevný biuret byl smíchán s roztokem kyseliny, směs byla doplněna vodou a rozpouštěna za intenzivního míchání a zahřívání na cca 40°C. Koncentrace použitých roztoků kyselin jsou uvedeny v příloze.

Obdobný experimentální postup byl použit i při reakci BIU s BIGUA a také BIU s močovinou.

### **5.2. Příprava sloučenin BIU a anorganických kyselin**

Kromě postupu shodného s postupem popsáním v předchozím oddíle bylo také zjišťováno, zda dochází ke změnám ve výsledných produktech, je-li změněno pořadí směřování výchozích látek. Podle navážky biuretu bylo do kádinky odměřeno tolik vody, kolik přibližně odpovídalo rozpustnosti biuretu (Tabulka 1). Bylo také

odzkoušeno, zda na výsledek reakce má vliv pořadí smíchávání reaktantů, ale tento postup nepřinesl jednoznačné výsledky.

### 5.3. Příprava sloučenin 2-aminopyrimidinu a anorganických kyselin

Při přípravě všech solí byl nejprve AMP rozpuštěn v malém množství vody. Do tohoto roztoku byly pipetovány kyseliny. Díky velmi dobré rozpustnosti AMP ve vodě nebylo nutné roztoky zahřívát a také bylo možné použít k rozpuštění menší množství vody (obvykle méně než 20 ml).

### 5.4. Použité metody měření

- **IR spektroskopie**

FTIR spektra byla měřena na spektrometru Nicolet 6700. Pro základní charakterizaci materiálů byla používána odrazová technika DRIFT, vzorek byl ředěn KBr přibližně v poměru 1:20. Pro interpretaci a konečnou charakterizaci byly vzorky měřeny v nujolové a fluorolubové suspenzi.

Základní parametry měření:

Rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$

Apodizace Happ-Genzel

Vlnočtový rozsah  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$

- **Ramanova spektroskopie**

Ramanova spektra byla měřena pro vzorky v práškovém stavu pomocí FT Ramanského modulu Nexus Nicolet připojeného ke spektrometru Nicolet 6700.

Základní parametry měření:

Rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$

Apodizace Happ-Genzel

Vlnočtový rozsah  $100\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$

Excitační laser Nd:YVO<sub>4</sub> ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )

Jednotlivé krystalky vybraných vzorků byly měřeny také pomocí disperzního Ramanova mikrospektrometru Thermo DXR Raman Microscope.

### Základní parametry měření:

Rozlišení  $5\text{cm}^{-1}$

Excitační lasery  $\lambda = 532\text{ nm}$ ,  $\lambda = 780\text{ nm}$

Vlnočtový rozsah  $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$

Všechna spektra byla zpracována programy OMNIC 7.1<sup>59</sup> a WINFIRST 3.57.<sup>60</sup>

- **Měření SHG**

Práškový vzorek o definované velikosti krystalitů ( $25\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ ) byl umístěn na optické lavici ve skleněné kyvetě. Byl ozařován femtosekundovým Ti-safírovým laserem Spectra Physics Tsunami ( $\lambda = 800\text{ nm}$ , puls  $70\text{ fs}$ , opakovací frekvence  $82\text{ Mhz}$ , výkon  $900\text{mW}$ ). SHG signál byl měřen jako rozptýlené záření o vlnové délce  $400\text{nm}$ .

Intenzita SHG signálu byla měřena diodovým detektorem (InstaSpecII, Oriol; integrační doba  $20\text{s}$ ). Účinnost generování druhé harmonické frekvence byla porovnávána se standardy KDP a močovinou.

- **RTG difrakce na monokrystalu**

Struktury krystalických vzorků byly řešeny na základě měření difraktometrem Enraf Nonius Kappa CCD s grafitovým monochromátorem ( $\text{MoK}\alpha$ ) a kryostatem Oxford Cryosystems. Atomy vodíku byly nalezeny na diferenční Fourierově mapě a isotropně upřesněny. Data byla zpracovávána programy COLLECT<sup>42</sup> a DENZO<sup>43</sup>. Pro řešení struktur byly použity programy SIR97<sup>44</sup> a SHELXL97<sup>45</sup>.

Získané CIF soubory jsou k dispozici na webové stránce <http://web.natur.cuni.cz/~agnemec/struktury/>

- **Prášková RTG difrakce**

Difraktogramy polykrystalických práškových vzorků byly měřeny difraktometrem X'Pert PRO MPD (PANalytical) s Cu lampou ( $\text{CuK}\alpha$ ) v rozsahu  $5\text{-}60^\circ$  ( $2\theta$ ).

Výsledky difrakčních měření byly zpracovávány pomocí programů DIAMOND<sup>46</sup>, Platon<sup>47</sup> a X'Pert HighScore<sup>55</sup>.

- **Kvantově chemické výpočty**

Teoretické hodnoty vibračních frekvencí a hodnoty polarizability a hyperpolarizability biuretu a kationtu aminopyrimidinia byly vypočteny programem Gaussian 09<sup>49</sup> po optimalizaci geometrie. Vibrační módy byly zobrazeny a interpretovány pomocí programu Gaus View<sup>50</sup>. Výpočty byly provedeny DFT closed-shell restricted B3LYP metodou s bází 6-311G pro biuret a 6-311G(d,p) pro 2-aminopyrimidinium(1+). Byl použit model Tight-binding.

- **Elementární analýza**

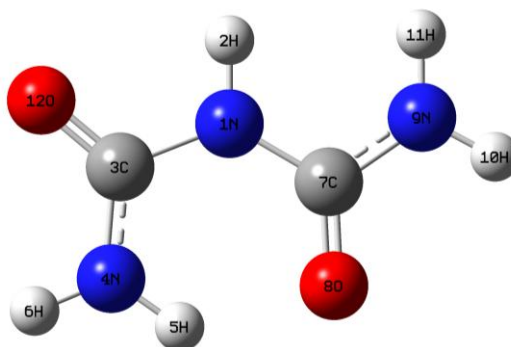
Stanovení prvků C, N a H elementární analýzou bylo provedeno na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR. Procentuální zastoupení prvků uváděné v předkládané práci je průměrem ze dvou stanovení.

## 6. VÝSLEDKY

Následující oddíly shrnují jak výsledky teoretických výpočtů, které byly prováděny pro výchozí organické látky, tak výsledky pokusů o přípravu jejich sloučenin.

### 6.1. Biuret (kvantově chemické výpočty)

Pomocí kvantově chemického výpočtu byly zjištěny optimální geometrické parametry molekuly. Tato geometrie má energii -393,968 a.u. a přísluší bodové grupě  $\mathcal{C}_s$  (viz obrázek 3). Parametry výpočtu byly již uvedeny v sekci 5.4.



Obrázek 3: Biuret v optimalizovaném geometrickém uspořádání

Pro geometricky optimalizovanou molekulu byly dalším výpočtem zjištěny hodnoty vlnočtů vibrací, jejich intenzity v IR a Ramanově spektru a dále některé fyzikální veličiny. Výsledky geometrické optimalizace jsou uvedeny v tabulce 3, fyzikální veličiny v tabulkách 5 a 6.

Tabulka 3: Vazebné délky a úhly vypočtené pro molekulu biuretu.

Skupina	Vazebná délka [Å]	Skupina	Vazebný úhel
N1-H2	1,008	N1-C3-H2	111,5
N1-C3	1,422	N4-C3-N1	116,2
C3-N4	1,353	H5-N4-C3	120,3
N4-H5	1,012	H6-N4-C3	117,5
N4-H6	1,003	C7-N1-C3	128,2
N1-C7	1,391	O8-C7-N1	123,2
C7-O8	1,255	N9-C7-N1	115,1
C7-N9	1,368	H10-N9-C7	117,2
N9-H10	1,004	H11-N9-C7	124,0
N9-H11	1,004	O12-C3-N1	118,4
C3-O12	1,248		

Poznámka: Pro číslování atomů viz obrázek 3.

Vypočtené vibrační frekvence pro biuret spolu s intenzitami pro IR a Ramanova spektra jsou uvedeny v tabulce 4. V tabulce je dále uvedeno přiřazení vibračních pásů teoretického výpočtu spolu s reálnými spektry biuretu.

Tabulka 5: Hodnoty dipólmomentu a polarizability pro biuret.

Složky dipólmomentu (a.u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	1,42	0,51	$-3,38 \cdot 10^{-33}$
Složky polarizability (a.u.)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	62,39	0,82	54,18
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$9,67 \cdot 10^{-14}$	$9,69 \cdot 10^{-14}$	22,59
Celkový dipólmoment (Debye)		$\mu=3,85$	

Tabulka 6: Hodnoty hyperpolarizability pro biuret.

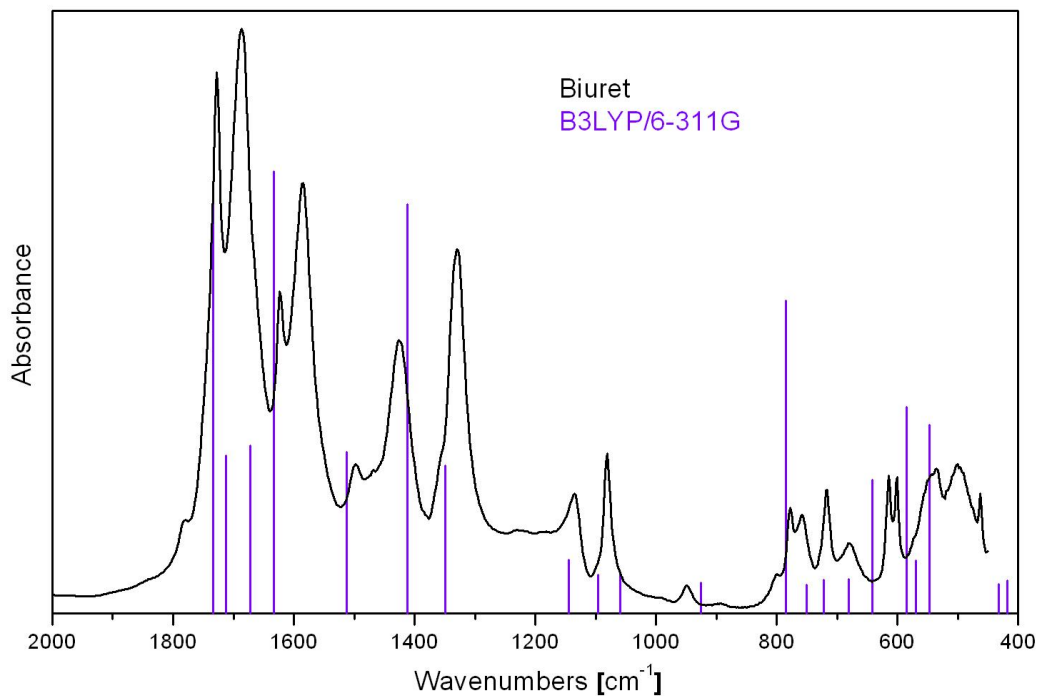
Složky hyperpolarizability (a.u.)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxv}$	$\beta_{xvv}$	$\beta_{vvv}$
	12,33	-140,86	7,04	90,13
	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xvz}$	$\beta_{vvz}$	$\beta_{xzz}$
	$-7,64 \cdot 10^{-12}$	$-2,60 \cdot 10^{-12}$	$-5,40 \cdot 10^{-12}$	9,24
	$\beta_{vzz}$	Celková hyperpolarizabilita		
0,68	$-1,07 \cdot 10^{-11}$	$\beta_{tot}=57,64 \text{ a.u.}=4,98 \cdot 10^{-31} \text{ e.s.u.}$		

Vypočtená hodnota celkové hyperpolarizability  $\beta_{tot}$  odpovídá asi dvěma třetinám hodnoty vypočtené pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31} \text{ e.s.u.}$ ) a potvrzuje potenciál molekuly v oblasti NLO materiálů.

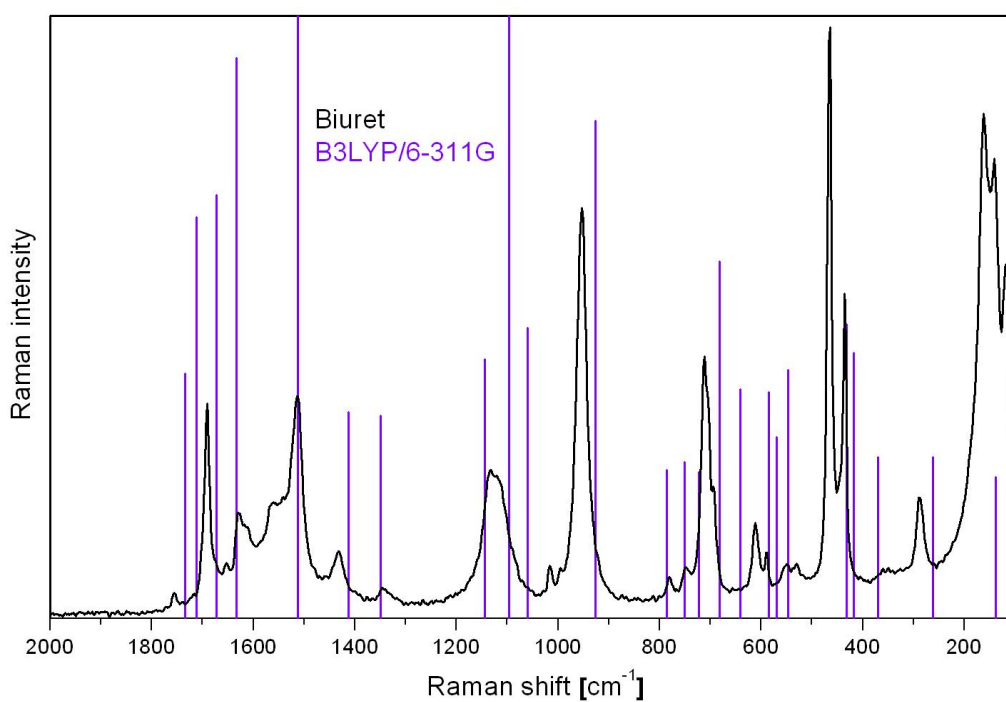
Tabulka 4: Teoretické a experimentální vibrační frekvence biuretu spolu s jejich interpretací.

Výpočet BIURET B3LYP/6-311G			Experiment		
Interpretace	Relativní intenzity IR/RA	Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
$\tau$ NCO	4/0	98		<b>162 s</b>	mřížkový mód
$\gamma$ CNC	0/0	138		<b>288 w</b>	$\delta$ CNC
$\delta$ CNC	5/0	262	<b>440 w</b>	<b>435 m</b>	$\delta$ NCN
$\tau$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH	6/0	370	<b>463 w</b>	<b>466 s</b>	$\delta$ NCO, $\delta$ NCN
$\delta$ NCN	1/2	418	<b>501 m</b>		?
$\delta$ NCO, $\delta$ NCN	0/3	432	<b>535 m</b>	<b>535 w</b>	$\omega$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
$\omega$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH	39/2	547		<b>574 w</b>	$\delta$ NCO, $\delta$ NCN, $\rho$ NH <sub>2</sub>
$\delta$ NCO, $\delta$ NCN, $\rho$ NH <sub>2</sub>	6/1	568	<b>601 m</b>		$\gamma$ CNH
$\gamma$ CNH	43/2	585	<b>614 m</b>	<b>611 w</b>	$\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
$\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>	25/2	641	<b>678 w</b>	<b>712m</b>	$\delta$ NCO, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNC, $\nu$ CN
$\delta$ NCO, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNC, $\nu$ CN	1/4	681	<b>717 m</b>		$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH	1/0	721	<b>758 m</b>	<b>746 w</b>	$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>	0/0	751	<b>777 m</b>	<b>786 w</b>	$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH	69/0	785	<b>949 w</b>	<b>954 s</b>	$\nu$ CN, $\delta$ CNC, $\rho$ NH <sub>2</sub>
$\nu$ CN, $\delta$ CNC, $\rho$ NH <sub>2</sub>	0/7	926		<b>997 w</b>	?
$\nu$ OCN <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\rho$ NH <sub>2</sub>	3/3	1059	<b>1081 m</b>	<b>1015 w</b>	$\nu$ OCN <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\rho$ NH <sub>2</sub>
$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH	2/10	1096		<b>1125 m</b>	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH
$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\nu$ CN	6/2	1143	<b>1135 m</b>		$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\nu$ CN
$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO	29/1	1349	<b>1329 s</b>	<b>1346 w</b>	$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO
$\nu$ CN, $\delta$ CNO, $\delta$ CNH	92/1	1411	<b>1426 s</b>	<b>1432 w</b>	$\nu$ CN, $\delta$ CNO, $\delta$ CNH
$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO	32/10	1513	<b>1497 m</b>	<b>1512 m</b>	$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO
$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ NCN	100/8	1633	<b>1585 s</b>	<b>1557 m</b>	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ NCN	34/5	1672	<b>1623 s</b>	<b>1629 m</b>	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ NCN	31/5	1711	<b>1687 s</b>	<b>1691 s</b>	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ NCN
$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ NCN	97/2	1733	<b>1728 s</b>	<b>1751 w</b>	$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
$\nu_s$ NH <sub>2</sub>	23/67	3504	<b>1785 w</b>		?
$\nu_s$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NH	9/56	3606	<b>2040 w</b>		?
$\nu$ NH, $\nu_s$ NH <sub>2</sub>	8/100	3618	<b>3020 m</b>		vNH, vOH
$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>	17/53	3717	<b>3213 s</b>	<b>3200 w</b>	
$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>	8/49	3746		<b>3270 w</b>	
			<b>3252 s</b>		
			<b>3293 s</b>		
			<b>3415 s</b>		

Srovnání teoretického výpočtu s reálnými spektry je prezentováno také na obrázcích 4 a 5. Relativní intenzity vypočtených vibračních frekvencí jsou znázorněny výškou fialových čar v obrázcích.



Obrázek 4: Vypočtené vibrační frekvence a reálné IR spektrum BIU.



Obrázek 5: Vypočtené vibrační frekvence a reálné Ramanovo spektrum BIU.

## 6.2. Systém *biuret – organické kyseliny*

Tento systém byl zkoumán jako vůbec první. Produkty obvykle nebyly čistě krystalické a také vznikaly směsi produktů s výchozími látkami. To znesnadňovalo interpretaci naměřených výsledků, protože při základní charakterizaci pomocí vibrační spektroskopie vznikalo „průměrné“ spektrum zahrnující všechny přítomné složky. Případné směsi produktů, byly obvykle zjištěny pomocí difrakčních měření nebo při měření na Ramanově mikrospektrometru.

Tabulka 7 shrnuje výsledky v tomto systému. Vznikly zde dvě nové látky, tj. kokrystaly biuret-kyselina glutarová(1:1) (BIU-GLUT) a biuret-kyselina šťavelová(4:3) dihydrát (BIU-OX-AQ), které jsou dále diskutovány. Produkt označený jako BIU-CYA je popsán v části věnované produktům biuretu s anorganickými kyselinami, kde vznikal také.

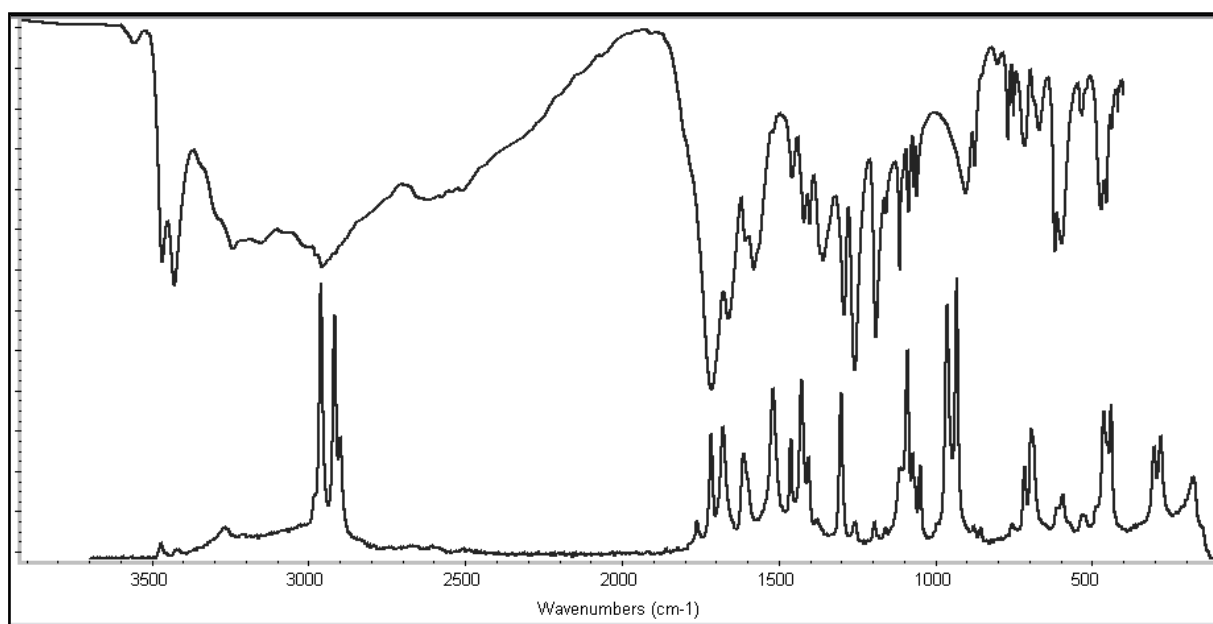
Tabulka 7: Produkty získané v systému *biuret – organické kyseliny*.

Kyselina	Molární poměr BIU:kyselina	Produkt
Adipová	1:1	ADIP
	1:2	ADIP
	2:1	ADIP
Glutarová	1:1	BIU-GLUT
	1:2	BIU-GLUT
	2:1	BIU-GLUT
Jantarová	1:1	JANT
	1:2	BIU-CYA + JANT
	2:1	BIU-CYA + JANT
Malonová	1:1	BIU-AQ
	1:2	MALON
	2:1	BIU-CYA
L-vinná	1:1	TART
	1:2	TART
	2:1	BIU-CYA
Šťavelová	1:1	OX + BIU-OX-AQ
	1:2	OX + BIU-OX-AQ
	2:1	OX

Poznámka: Použité zkratky viz Seznam zkratek a symbolů.

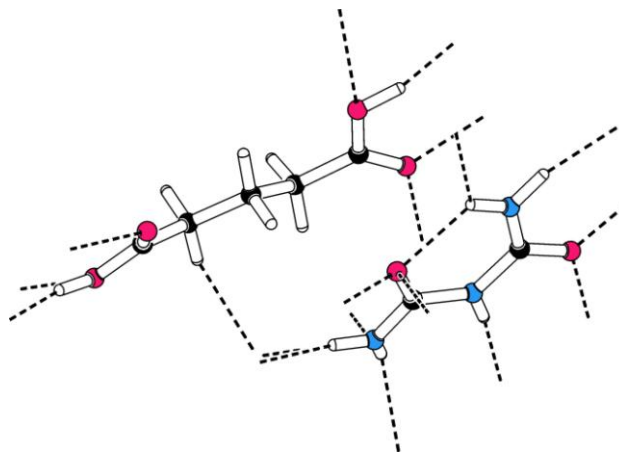
- **Biuret – kyselina glutarová (1:1), (BIU-GLUT)**

Tento produkt vzniká ve směsi biuretu a kyseliny glutarové ve všech poměrech. Produkt byl charakterizován pomocí vibrační spektroskopie a jeho spektra byla také interpretována (viz obrázek 6 a tabulka 8). K interpretaci byly v této práci kromě vypočtených vibračních frekvencí biuretu použity také vibrační frekvence z publikované studie dikarboxylových kyselin.<sup>51</sup>



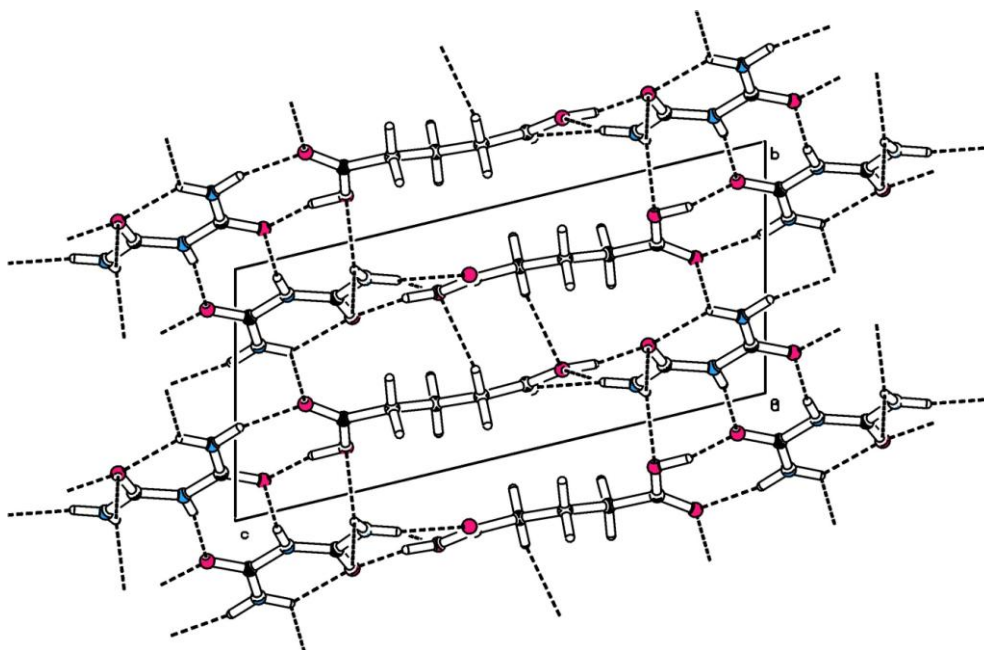
*Obrázek 6: IR a Ramanova spektra BIU-GLUT.*

Na základě monokrystalové rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že BIU-GLUT má sumární vzorec  $C_7H_{13}N_3O_6$  a relativní molekulovou hmotnost 235,20. Krystalizuje v trojklonné krystalové soustavě v prostorové grupě P-1 ( $a=5,0040(3)$  Å,  $b=7,0830(3)$  Å,  $c=14,980(1)$  Å,  $\alpha=102,860(4)^\circ$ ,  $\beta=91,899(3)^\circ$ ,  $\gamma=102,202(4)^\circ$ ,  $V=504,14(5)$  Å<sup>3</sup>).



Obrázek 7: Nezávislá část struktury BIU-GLUT.

Jak je patrné z obrázku 7, kyselina glutarová a biuret jsou zastoupeny v poměru 1:1 a spojeny pomocí vodíkových vazeb typu  $N-H...O$  a  $O-H...O$ . Kyselina je přítomna v protonované formě. Uspořádání jednotlivých molekul v elementární buňce je zobrazeno na obrázku 8. Tato struktura dosud nebyla publikována.



Obrázek 8: Uspořádání molekul ve struktuře BIU-GLUT.

*Pohled ve směru krystalografické osy a.*

Jak lze vyčíst z tabulky 8, ve spektru látky BIU-GLUT jsou přítomny jak vibrační frekvence příslušející karbonylové skupině  $C=O$  ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ), tak pás interpretovaný jako valenční vibrace  $C-O$  ( $1159\text{ cm}^{-1}$ ). To potvrzuje závěry získané

pomocí RTG difrakce, tedy že BIU-GLUT je aduktem biuretu s kyselinou glutarovou, která je přítomna v protonované formě.

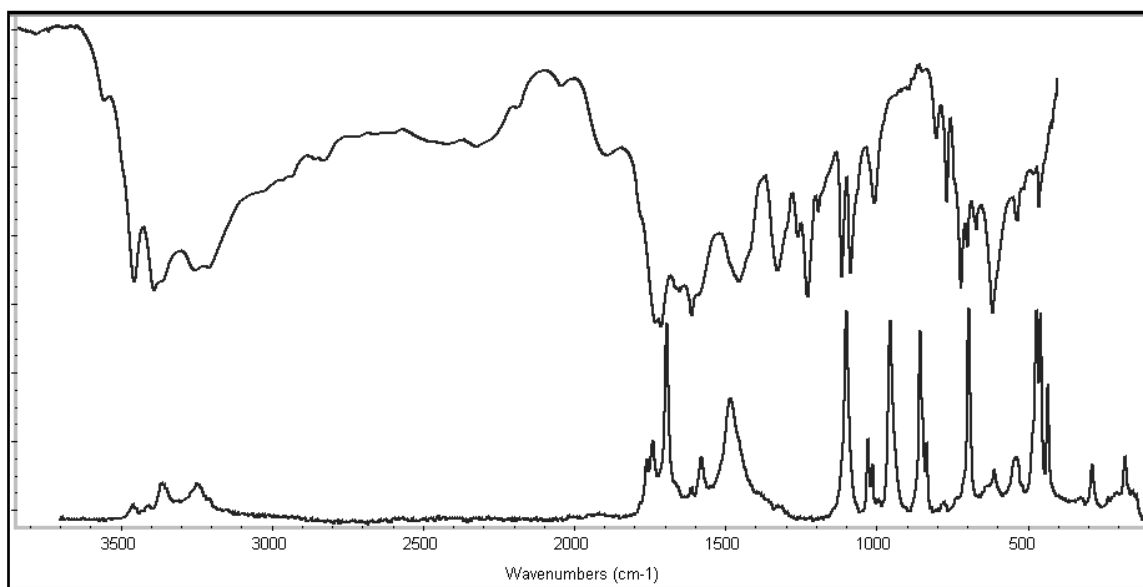
Tabulka 8: Vibrační frekvence BIU-GLUT.

IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
	177 w	Mřížkový mód
	281 m	$\delta$ CNC
	302 m	$\delta$ CCC, $\nu$ CC
	439 m	$\delta$ NCN, $\nu$ CC, $\nu$ CO
457 m	462 m	$\delta$ NCO, $\delta$ NCN
473 m		$\delta$ COO
532 w	531 w	$\omega$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
598 m	598 w	$\rho$ COO
620 m	611 w	$\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
670 w	695 m	$\rho$ COO, $\delta$ CCC
715 w	715 w	$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
752 w		$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
770 w		$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
876 m		$\rho$ CH <sub>2</sub> , $\tau$ CH <sub>2</sub>
906 m		$\nu$ CC
	931 s	$\nu$ CC
	962 s	$\nu$ CN, $\nu$ NH, $\rho$ NH <sub>2</sub>
	1048 w	$\nu$ CC
1060 m		$\nu$ OCN <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\rho$ NH <sub>2</sub>
1070 m	1071 w	$\nu$ CC, $\delta$ CCC
	1090 s	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH
1115 m		$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\nu$ CN
1159 m		$\nu$ C-O
1191 s	1193 w	$\tau$ CH <sub>2</sub>
1257 s	1257 w	$\omega$ CH <sub>2</sub>
1292 s		$\tau$ CH <sub>2</sub>
	1301 m	$\tau$ CH <sub>2</sub>
1360 m		$\omega$ CH <sub>2</sub>
1400 m	1403 m	$\omega$ CH <sub>2</sub>
1420 m	1426 s	$\nu$ CN, $\delta$ CNO, $\delta$ CNH
1459 w	1461 m	$\delta$ COO, $\delta$ CH <sub>2</sub>
1580 m	1517 s	$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO
	1612 m	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
	1676 m	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ NCN
1660 s		$\nu$ C=O
1716 s	1714 m	$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
	1760 w	?
	2898 m	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
2914 m	2916 s	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
2960 m	2959 s	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
3000 m		$\nu$ NH, $\nu$ OH
3155 m		
	3270 w	
3245 m		
3430 m	3425 w	
3467 m	3471 w	
3600 w		

Poznámka: Vibrační projevy biuretu jsou označeny tučně.

- **Biuret – kyselina šťavelová (4:3) dihydrát, (BIU-OX-AQ)**

Produkt krystalizující z vodné fáze byl silně znečištěn výchozí látkou (kyselinou šťavelovou), což znemožňovalo jeho monokrystalovou RTG analýzu. Ukázalo se, že ze směsi vody a ethanolu (2:3) krystalizuje produkt čistší, přesto se však nepodařilo najít vhodný monokrystal pro RTG analýzu. Pomocí vibrační spektroskopie, elementární analýzy a práškové RTG difrakce však bylo prokázáno, že byla připravena nová látka.



*Obrázek 9: IR a Ramanova spektra BIU-OX-AQ.*

Prvkové složení BIU-OX-AQ bylo na základě elementární analýzy určeno jako  $C_7N_6O_{11}H_{15}$  (23,43% C; 23,52% N; 4,15% H), což odpovídá sloučenině  $4(C_2N_3O_2H_5).3(C_2O_4H_2).2(H_2O)$  (23,40% C; 23,39% N; 4,21% H).

Tabulka 9 obsahuje odečtené polohy maxim na práškovém difraktogramu a jejich relativní intenzity.

Tabulka 9: Difrakční maxima a mezirovinné vzdálenosti pro BIU-OX-AQ.

Poloha ( $^{\circ}2\theta$ )	Mezirovinná vzdálenost d (Å)	Relativní intenzita (%)	Poloha ( $^{\circ}2\theta$ )	Mezirovinná vzdálenost d (Å)	Relativní intenzita (%)
10,23	8,650	1,15	36,67	2,449	1,61
12,00	7,378	0,05	37,11	2,421	0,86
13,39	6,616	0,20	37,27	2,411	0,81
14,03	6,312	0,39	37,48	2,397	0,31
14,63	6,054	2,82	37,71	2,384	1,44
15,10	5,869	2,69	38,29	2,349	0,18
15,72	5,639	0,16	39,09	2,302	1,07
16,64	5,327	3,69	39,66	2,271	2,27
18,47	4,805	2,25	39,78	2,270	0,98
19,31	4,597	2,31	40,29	2,237	0,56
20,34	4,366	0,12	41,54	2,172	0,18
20,80	4,271	5,05	42,15	2,142	0,19
22,42	3,965	0,29	42,63	2,119	0,94
23,82	3,733	3,82	42,74	2,119	0,59
23,93	3,719	3,51	43,78	2,066	0,43
25,03	3,558	1,22	43,94	2,059	0,37
25,56	3,485	0,73	45,44	1,995	0,77
26,13	3,411	0,16	45,77	1,981	0,67
26,73	3,335	2,66	45,91	1,975	0,39
28,00	3,187	4,43	46,29	1,960	0,08
29,03	3,076	100,00	46,81	1,939	0,73
29,78	3,001	0,63	47,89	1,898	0,04
30,15	2,964	0,07	49,31	1,847	0,11
30,82	2,902	0,81	49,82	1,829	0,12
31,35	2,854	0,46	51,35	1,779	0,10
31,56	2,835	0,59	51,89	1,761	0,22
31,95	2,801	0,36	52,93	1,729	0,18
33,40	2,683	0,55	54,08	1,694	0,30
33,96	2,638	1,68	54,54	1,681	0,29
34,01	2,640	1,63	55,42	1,657	0,03
34,72	2,582	0,24	56,14	1,637	0,15
35,25	2,544	0,06	57,40	1,604	0,06
36,16	2,482	0,65	58,02	1,588	0,08
			59,13	1,561	0,16

Vibrační spektra produktu jsou zobrazena na obrázku 9. Hodnoty vibračních frekvencí jak v IR tak v Ramanově spektru byly odečteny a interpretovány (viz tabulka 10). Interpretace byla provedena na základě teoretického výpočtu pro biuret a dále podle publikovaných interpretací vibračních spekter kyseliny šťavelové.<sup>52</sup>

Mezi vibračními frekvencemi příslušejícími kyselině šťavelové lze v tabulce 10 najít vibrační projevy skupiny C=O ( $1693\text{ cm}^{-1}$ ) i skupiny C-O ( $1113\text{ cm}^{-1}$ ). To naznačuje, že kyselina šťavelová je v látce BIU-OX-AQ přítomna v protonované formě. Z vibračních spekter je také patrná přítomnost krystalové vody ( $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$ ).

Na základě výsledků vibrační spektroskopie a elementární analýzy byl produkt definován jako adukt biuret-kyselina šřavelová (4:3) dihydrát.

Tabulka 10: Experimentální hodnoty vibračních frekvencí BIU-OX-AQ a jejich interpretace.

IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
	178 w	Mřížkový mód
	287 w	$\delta$ CNC
	432 m	$\rho$ NCO, $\delta$ OCNH, $\rho$ NH <sub>2</sub>
461 w	457 s	$\gamma$ COO, $\tau$ CO, $\rho$ CH <sub>2</sub>
	471 s	$\nu$ <sub>s</sub> CC
532 w	539 w	$\omega$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
615 s	610 w	$\gamma$ CNHC, $\delta$ NH <sub>2</sub> ,
674 w		?
698 w	695 s	$\delta$ NCO, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNC, $\nu$ CN
719 m		$\delta$ COO
767 w	777 w	$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
801 w		$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
	834 w	$\nu$ CC, $\delta$ COO
	856 s	$\gamma$ CC
	955 s	$\nu$ CN, $\delta$ CNC, $\rho$ NH <sub>2</sub>
1006 w	1013 w	$\nu$ CN, $\delta$ CNC, $\rho$ NH <sub>2</sub>
	1028 m	$\nu$ OCN <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\rho$ NH <sub>2</sub>
1085 m	1099 s	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH
1113 m		$\nu$ C-O
1191 w		$\nu$ C-O
1228 m		$\delta$ COH
1260 w		$\nu$ C-O
1325 m		$\delta$ COH
	1484 m	$\delta$ COH
1585 m	1579 m	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ CNC
1610 s	1610 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ CNC
1660 m	1665 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNC, $\delta$ H <sub>2</sub> O
	1693 s	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH
1713 s		$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH
1733 s	1739 m	$\nu$ C=O, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH
	1759 w	$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ CNC
1900 w		?
2300 w		$\nu$ OH
2830 w		
3200 m		
	3240 m	
3260 m	3260 m	$\nu$ OH, $\nu$ NH
3366 m		
3390 m		
3455 m	3458 w	
3560 w		

Poznámka: Vibrační projevy biuretu jsou označeny tučně.

### 6.3. Systém *biuret – anorganické kyseliny*

Ani v tomto systému obvykle nevznikaly čistě krystalické fáze, často se jednalo o směs průsvitných krystalů a bílého prášku. V mnoha reakčních systémech došlo ke kyselé katalyzované kondenzaci biuretu a vzniku látek označených BIU-CYA (již byl zmíněn v předchozím oddílu) nebo BIU-CYA-AQ. Jejich struktura a složení je popsáno dále.

Novým produktem nalezeným v tomto systému je kokryystal biuret - kyselina boritá (3:2) (BIU-BO3). Popis této látky je také zařazen v tomto oddílu.

Tabulka 11: Získané produkty v systému *biuret – anorganické kyseliny*.

Kyselina	Molární poměr BIU:kyselina	Produkt
Dusičná	1:1	BIU-AQ
	1:2	BIU-CYA-AQ
Chlorovodíková	1:1	BIU-AQ
	1:2	BIU-CYA
Chloristá	1:1	BIU-AQ
	1:2	BIU-CYA-AQ
Fosforečná	1:1	BIU-CYA
	1:2	BIU-AQ
Fosforitá	1:1	BIU-CYA-AQ
Boritá	1:1	BIU-BO3
	1:2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
	2:1	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

Poznámka: Zkratky viz Seznam zkratek a symbolů.

- **Biuret – kyselina boritá (3:2), (BIU-BO3)**

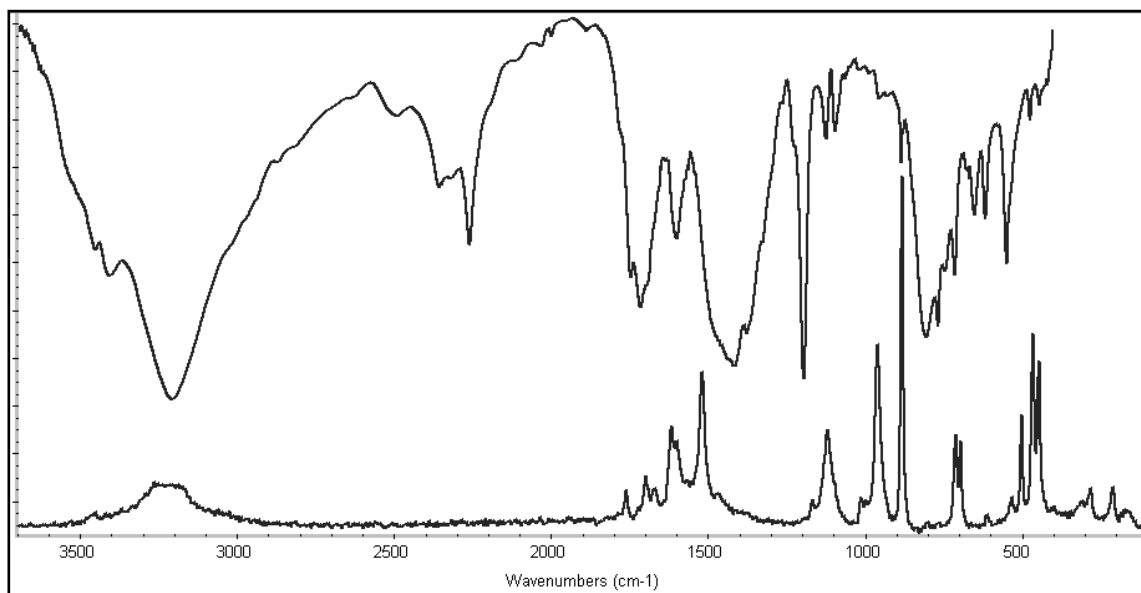
Tato látka je jedinou vzniklou sloučeninou biuretu s anorganickou kyselinou.

Ukázalo se, že není možné zjistit strukturu BIU-BO3 pomocí RTG analýzy na monokrystalu, jelikož produkt velmi neochotně krystalizuje. Proto byl produkt charakterizován pouze pomocí vibrační spektroskopie, práškové RTG difrakce a elementární analýzy. V tabulce 12 jsou vypsány polohy maxim v záznamu práškové RTG difrakce, jejich intenzity a odpovídající mezirovinné vzdálenosti.

Tabulka 12: Difrakční maxima a mezirovinné vzdálenosti pro BIU-BO3

Poloha(°2θ)	Mezirovinná vzdálenost d (Å)	Relativní intenzita (%)	Poloha (°2θ)	Mezirovinná vzdálenost d (Å)	Relativní intenzita (%)
10,00	8,842	38,92	30,82	2,899	3,28
10,45	8,465	40,15	31,65	2,825	7,16
10,56	8,375	30,30	32,42	2,759	5,17
11,93	7,418	14,58	33,52	2,672	8,46
12,02	7,363	20,36	34,30	2,613	4,49
12,37	7,154	12,16	35,46	2,530	9,58
13,78	6,429	1,02	36,30	2,473	3,28
14,77	5,997	5,52	36,63	2,451	2,87
15,19	5,834	3,22	37,34	2,407	6,56
16,19	5,474	2,19	38,67	2,326	12,88
16,82	5,270	1,02	39,03	2,306	6,55
18,78	4,724	11,26	40,15	2,244	3,23
19,14	4,637	14,74	40,72	2,214	6,31
20,01	4,438	1,60	41,81	2,159	2,50
21,01	4,229	5,17	42,45	2,128	4,56
21,62	4,111	6,18	43,31	2,087	2,11
22,21	4,002	8,60	45,17	2,006	1,61
23,14	3,844	10,05	46,15	1,965	1,13
23,99	3,710	2,37	47,59	1,909	0,95
24,68	3,608	4,77	48,37	1,880	0,49
25,17	3,538	8,18	49,77	1,830	2,33
26,82	3,325	18,18	50,77	1,797	0,99
27,59	3,230	17,67	51,50	1,773	1,63
27,67	3,230	21,85	52,96	1,728	0,65
28,03	3,181	100,00	53,95	1,698	2,32
28,49	3,131	51,07	54,89	1,671	1,78
28,55	3,124	41,06	56,68	1,623	1,26
29,83	2,992	6,39	58,02	1,588	0,81
30,30	2,948	10,21			

Prvkové složení látky BIU-BO3 bylo stanoveno na základě elementární analýzy jako  $B_2C_6N_9O_{12}H_{21}$  (17,25% C; 28,27% N; 5,14% H), což odpovídá látce  $3(C_2N_3O_2H_5).2(H_3BO_3)$  (17,52% C; 30,65% N; 5,15% H). V tomto výsledném kokryystalu by tedy měla být přítomna kyselina boritá v protonované formě.



*Obrázek 10: IR a Ramanova spektra BIU-BO3*

Vibrační spektra BIU-BO3 jsou prezentována na obrázku 10. V tabulce 13 jsou uvedeny vibrační frekvence a jejich interpretace. Vibrační módy byly interpretovány na základě výpočtu vibračních frekvencí biuretu a také podle publikovaných interpretací sloučenin kyseliny borité.<sup>53, 54</sup>

Mezi vibračními frekvencemi příslušejícími kyselině borité se v tabulce 13 nacházejí mimo valenčních vibrací skupiny B-O také deformační módy skupin BOH (cca  $1200\text{cm}^{-1}$ ). To naznačuje, že kyselina boritá je v produktu přítomna v protonované formě. Výsledky vibrační spektroskopie a elementární analýzy tak umožnily definovat produkt jako kokrystal biuret – kyselina boritá (3:2).

Tabulka 13: Vibrační frekvence látky BIU-BO3 a jejich interpretace.

IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
	212 w	Mřížkový mód
	282 w	$\delta$ CNC
	447 s	$\delta$ NCN
473 w	466 s	$\delta$ NCO, $\delta$ NCN
	501 m	$\tau$ BO <sub>3</sub>
	532 w	$\omega$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
548 m		$\nu_4$ BO <sub>3</sub> , $\omega$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
616 m	614 w	$\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
650 m		?
	696 m	$\delta$ NCO, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNC, $\nu$ CN
713 m	712 m	$\delta$ NCO, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNC, $\nu$ CN
747 m		$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH, $\tau$ NH <sub>2</sub>
767 s		$\pi$ OCN <sub>2</sub> , $\gamma$ CNH
805 s		$\nu_2$ BO <sub>3</sub>
884 w	883 s	$\nu_1$ BO <sub>3</sub>
	961 s	$\nu$ CN, $\delta$ CNC, $\rho$ NH <sub>2</sub>
1095 w		$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH
1122 w	1120 m	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\nu$ CN
	1169 w	$\delta$ BOH
1195 s		$\delta$ BOH
1323 m		$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO
1375 s		$\nu_3$ BO <sub>3</sub>
1415 s		$\nu_3$ BO <sub>3</sub> , $\nu$ CN, $\delta$ CNO, $\delta$ CNH
	1519 m	$\delta$ CNH, $\nu$ CN, $\delta$ NCO
1600 m	1603 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
	1617 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
	1670 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ NCN
1694 m	1699 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CO, $\delta$ NCN
1715 m		$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
1744 m	1761 w	$\nu$ CO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CNH, $\delta$ NCN
2259 m		?
2360 m		?
3200 s	3210 w	$\nu$ OH, $\nu$ NH
3405 m		
3455 m		

Poznámka: Vibrační projevy biuretu jsou označeny tučně.

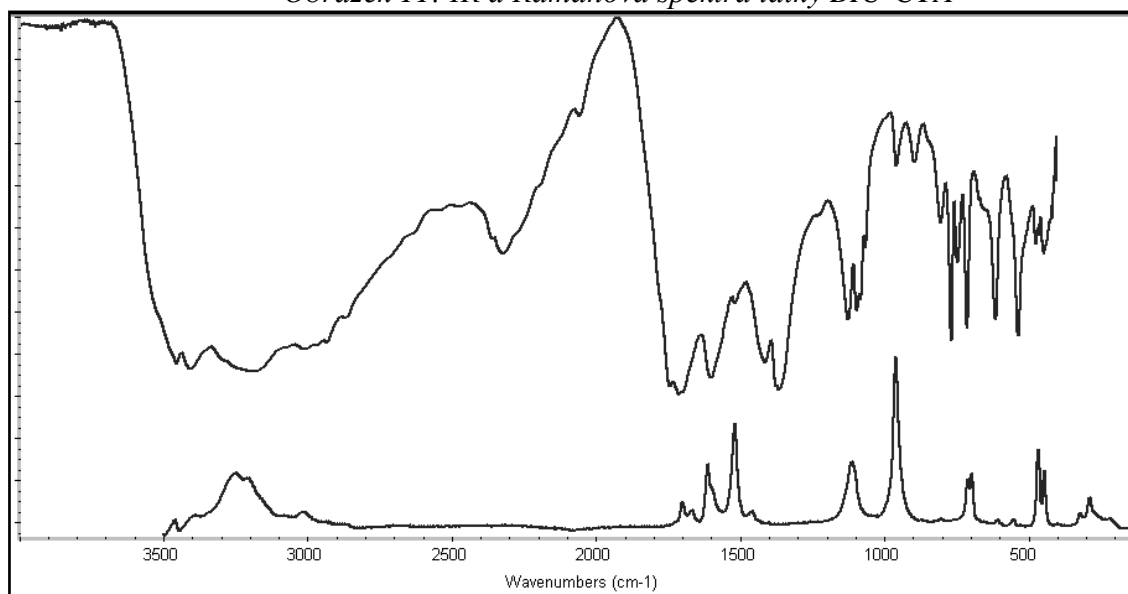
- Biuret – kyselina kyanurová (1:1), (BIU-CYA)**

Adukt biuretu a kyseliny kyanurové vzniká v téměř všech systémech biuretu s anorganickými kyselinami (dusičná, chlorovodíková, chloristá, fosforečná) a v některých systémech s kyselinami organickými (jantarová, malonová, vinná). Tyto informace jsou shrnuty v tabulkách 11 a 7.

Jak již bylo zmíněno v úvodu, tento adukt byl dříve pozorován při krystalizaci biuretu z roztoku vody a methanolu. Jedná se o kokrystal biuretu a kyseliny

kyanurové v poměru 1:1. Kyselina kyanurová vznikla kondenzací biuretu působením kyseliny a je přítomna v keto formě.

Obrázek 11: IR a Ramanova spektra látky BIU-CYA



Na obrázku 11 jsou zobrazena IR a Ramanova spektra látky BIU-CYA. Níže jsou ve formě tabulky 14 odečtené hodnoty vibračních frekvencí. Kvůli značné komplikovanosti nebyla spektra dále diskutována, pouze byly vyznačeny vibrační projevy biuretu.

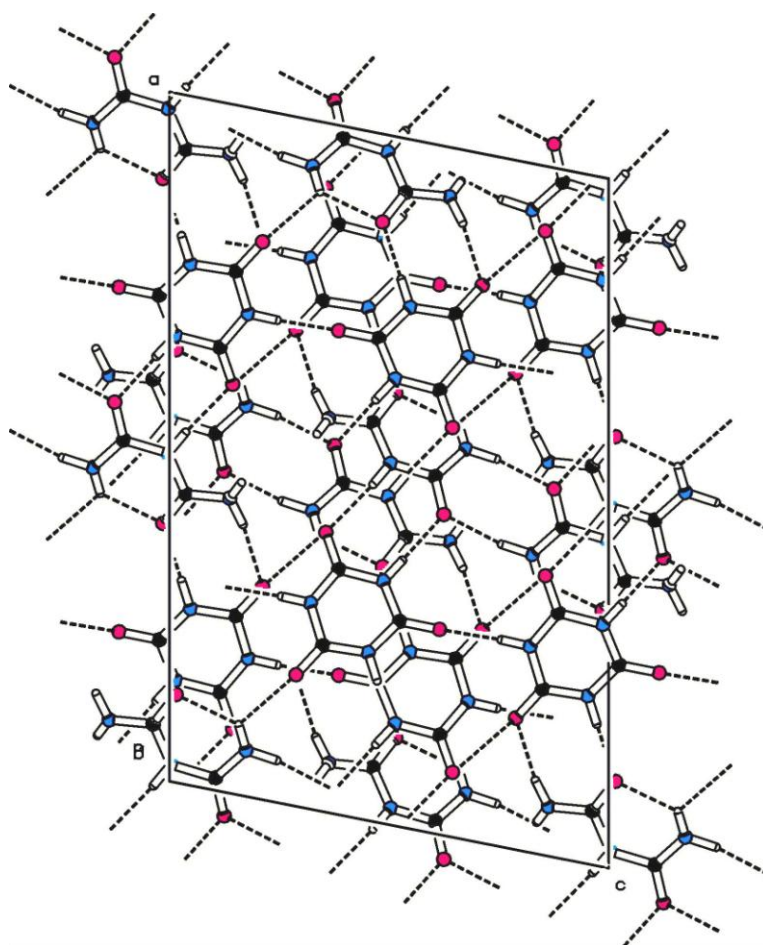
Tabulka 14: Odečtené hodnoty vibračních frekvencí látky BIU-CYA.

IR (cm <sup>-1</sup> )			Raman (cm <sup>-1</sup> )	
445 w	<b>957 w</b>	<b>1698 s</b>	288 w	<b>1518 s</b>
463 w	1064 w	<b>1713 s</b>	324 w	1598 w
473 w	<b>1081 m</b>	<b>1744 s</b>	445 m	1612 m
533 m	1094 m	2057 w	<b>466 m</b>	<b>1665 w</b>
<b>537 m</b>	<b>1125 m</b>	2330 m	552 w	<b>1700 w</b>
<b>614 m</b>	1365 s	2870 s	611 w	3018 w
712 m	<b>1379 s</b>	3015 s	696 m	3200 m
745 w	<b>1412 s</b>	3190 s	<b>710 m</b>	3250 m
<b>767 m</b>	<b>1517 m</b>	3405 s	<b>960 s</b>	3400 w
<b>804 w</b>	<b>1600 s</b>	3455 s	<b>1121 m</b>	3460 w
<b>895 w</b>				

Poznámka: Vibrační frekvence příslušející biuretu jsou označeny tučně.

Struktura tohoto produktu byla již dříve vyřešena a popsána. BIU-CYA krystalizuje v prostorové grupě C2/c (a=20,650(14) Å, b=6,634(4) Å, c=13,404(7) Å, α=90,00°, β=101,18°, γ=90,00°, 1,712 g/cm<sup>3</sup>).<sup>19</sup> Jednotlivé molekuly

jsou v krystalové struktuře spojeny systémem vodíkových vazeb typu  $N-H...O$ . Celkové uspořádání molekul v BIU-CYA je uvedeno na obrázku 12.



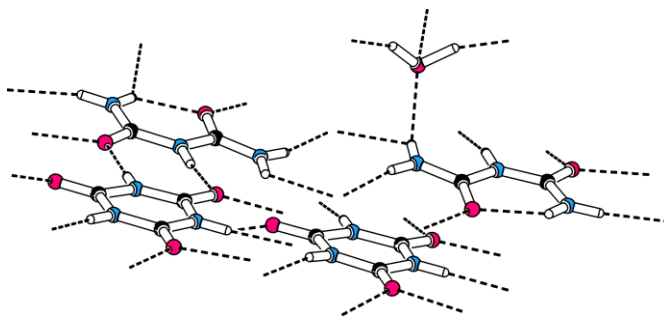
Obrázek 12: Uspořádání molekul ve struktuře BIU-CYA.<sup>19</sup>

Pohled ve směru krystalografické osy *b*.

- **Biuret – kyselina kyanurová (1:1) hydrát, (BIU-CYA-AQ)**

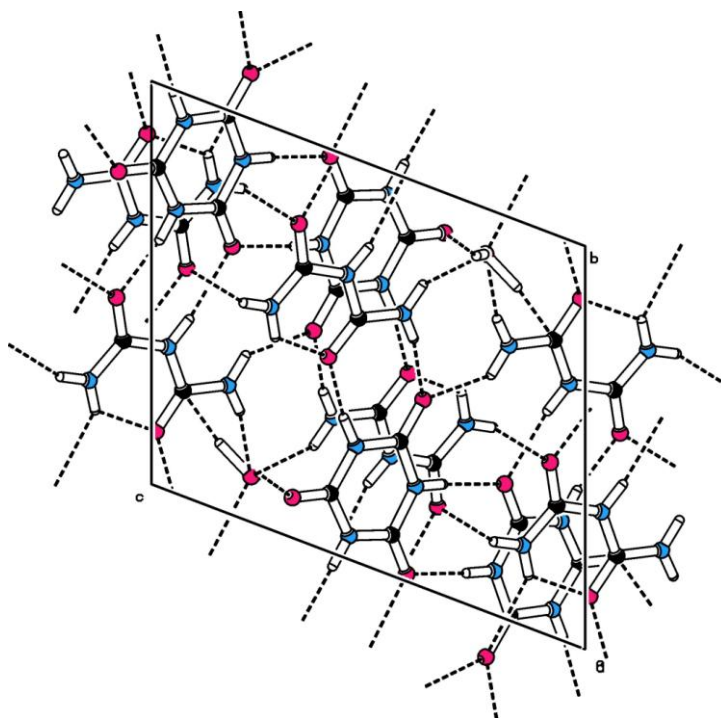
Tento produkt vznikl v systémech biuretu s anorganickými kyselinami (dusičná, chloristá, fosforitá), viz tabulka 11.

Jde o kokrystal biuretu s kyselinou kyanurovou podobně jako u BIU-CYA. Od BIU-CYA se ale odlišuje tím, že má ve své struktuře zabudovanou molekulu vody (viz obrázek 13). Z toho důvodu by produkt mohl být označen jako hemihydrát aduktu biuretu a kyseliny kyanurové.



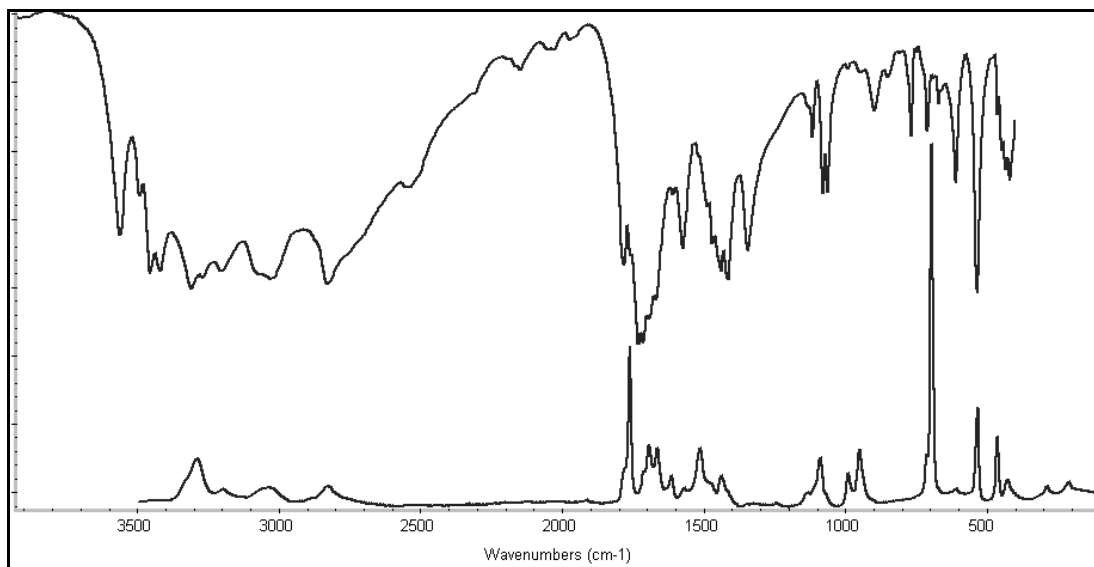
Obrázek 13: Nezávislá část struktury BIU-CYA-AQ

BIU-CYA-AQ krystalizuje v trojklonné soustavě v prostorové grupě P-1 ( $a=8,2598(4)$  Å,  $b=10,8795(5)$  Å,  $c=11,9138(6)$  Å,  $\alpha=67,036(1)^\circ$ ,  $\beta=79,842(2)^\circ$ ,  $\gamma=69,859(2)^\circ$ ,  $V=924,38(8)$  Å<sup>3</sup>). Látka má sumární vzorec C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> a relativní molekulovou hmotnost 331,35. Rentgenová struktura byla vyřešena na krystalu BIU-CYA-AQ připraveném reakcí biuretu a kyseliny fosforité, protože z této reakční směsi vznikal nejčistší produkt ve formě průsvitných krystalů ve tvaru kvádrů. Strukturní uspořádání molekul BIU-CYA-AQ je zobrazeno na obrázku 14. Jak je vidět z obrázků 13 a 14, jednotlivé molekuly jsou v krystalu propojeny systémem vodíkových vazeb typu *N-H...O* a *O-H...O*. Tato struktura ještě nebyla publikována.



Obrázek 14: Uspořádání molekul ve struktuře BIU-CYA-AQ. Pohled ve směru krystalografické osy *a*.

Práce s látkami BIU-CYA a BIU-CYA-AQ byla ovšem znesnadněna již zmíněnou skutečností, že se obě látky liší pouze o krystalovou vodu. Při skladování na vzduchu vznikají i v původně čistých preparátech směsi těchto dvou látek. Další komplikace spočívá v tom, že rozdíly ve vibračních spektrech těchto dvou produktů jsou velmi jemné.



Obrázek 15: IR a Ramanova spektra látky BIU-CYA-AQ.

Vibrační spektra jsou prezentována na obrázku 15. Hodnoty vibračních frekvencí jsou uvedeny v tabulce 15. Spektra nebyla hlouběji diskutována, byly pouze odlišeny vibrační projevy biuretu.

Tabulka 15: Odečtené hodnoty vibračních frekvencí látky BIU-CYA-AQ.

IR (cm <sup>-1</sup> )			Raman (cm <sup>-1</sup> )	
<b>420 w</b>	<b>1467 s</b>	2820 s	<b>288 w</b>	<b>1513 m</b>
<b>533 s</b>	1491 s	<b>3030 s</b>	<b>428 w</b>	1574 w
<b>609 m</b>	1573 s	3080 s	<b>462 m</b>	1614 w
<b>670 w</b>	1609 m	3200 s	532 m	<b>1665 m</b>
<b>709 w</b>	1670 s	3275 s	609 w	<b>1694 m</b>
767 w	<b>1695 s</b>	3310 s	696 s	1714 w
897 w	1714 s	3421 s	<b>711 w</b>	<b>1762 s</b>
1063 m	1731 s	3456 s	<b>949 m</b>	1780 w
<b>1079 m</b>	<b>1782 s</b>	3493 m	990 w	2825 w
<b>1119 w</b>	<b>1965 w</b>	3563 s	1089 m	3030 w
<b>1344s</b>	<b>2040 w</b>		<b>1118 w</b>	3210 w
<b>1414 s</b>	<b>2150 w</b>		<b>1439 w</b>	3305 m
<b>1439 s</b>	<b>2540 m</b>		1486 w	3457 w

Poznámka: Vibrační pásy BIU jsou označeny tučně.

#### 6.4. Další sloučeniny odvozené od biuretu

Vzhledem k blízké příbuznosti a značné sterické podobnosti byly dále studovány vodné systémy obsahující biuret s biguanidem anebo biuret s močovinou. Jako zdroj biguanidu byl použit uhličitán biguanidinia, protože biguanid na něj na vzduchu díky své bazicitě samovolně přechází. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 16 a 17. Jak je z těchto tabulek patrné, z většiny systémů byl získán hydrát biuretu (BIU-AQ). Tato skutečnost vyplynula z porovnání vibračních spekter a práškové RTG difrakce.

Tabulka 16: Produkty získané v systému biuret – biguanid.

Reakční směs	Molární poměr reaktantů	Produkt
BIU-BIGUA	1:1	BIU-AQ
	1:2	<b>BIGUA-CYA-AQ</b>
		<b>BIGUA-CYA</b>
	2:1	<b>BIGUA-CYAM</b> BIU-AQ

Poznámka: Pro zkratky viz Seznam zkratk a symbolů.

Tabulka 17: Produkty získané v systému biuret – močovina.

Reakční směs	Molární poměr reaktantů	Produkt
BIU-UREA	1:1	BIU-AQ
	1:2	BIU-AQ
	2:1	BIU-AQ

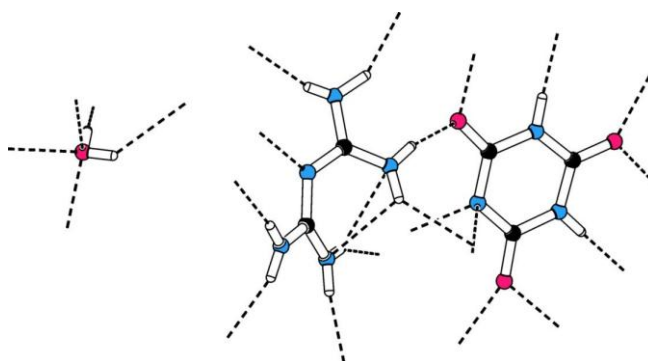
Poznámka: Pro zkratky viz Seznam zkratk a symbolů.

Pomocí Ramanského mikrospektrometru a monokrystalové RTG difrakce bylo zjištěno, že v reakční směsi BIU a BIGUA v poměru 1:2 vzniká směs produktů strukturně obdobných látkám BIU-CYA a BIU-CYA-AQ. Produkty jsou charakterizovány v následujícím oddílu.

- **Hydrát kyanurátu biguanidinia(1+), (BIU-CYA-AQ)**

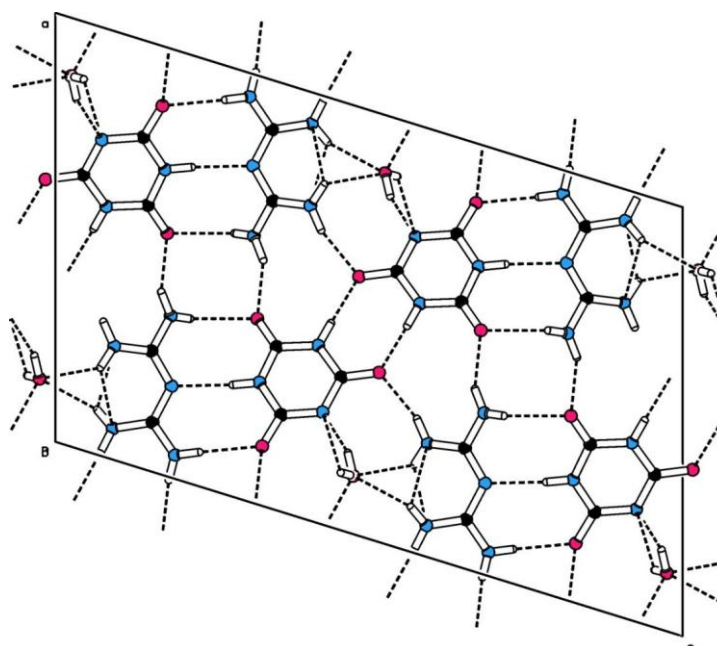
Majoritním produktem v systému BIU s BIGUA (1:2) je hydrát kyanurátu biguanidinia(1+). Tato látka krystalizovala ve formě průsvitných jehliček. Krystaly se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou RTG difrakci. Ionty a molekuly tvořící nezávislou část struktury a její celkové uspořádání jsou znázorněny na obrázcích 16 a

17. Z těchto obrázků je patrné, že struktura produktu je stabilizována sítí vodíkových vazeb typu  $N-H...O$ ,  $N-H...N$  a  $O-H...N$ .



Obrázek 16: Nezávislá část struktury BIGUA-CYA-AQ.

Je zřejmé, že struktura neobsahuje biuret, protože ten podlehl kondenzaci na kyselinu kyanurovou. V tomto případě byla kondenzace na kyselinu kyanurovou bazická díky přítomnosti zásaditého biguanidu. Vznikl tedy hydrát jednou deprotonované kyseliny kyanurové a biguanidu ve formě monokationtu.

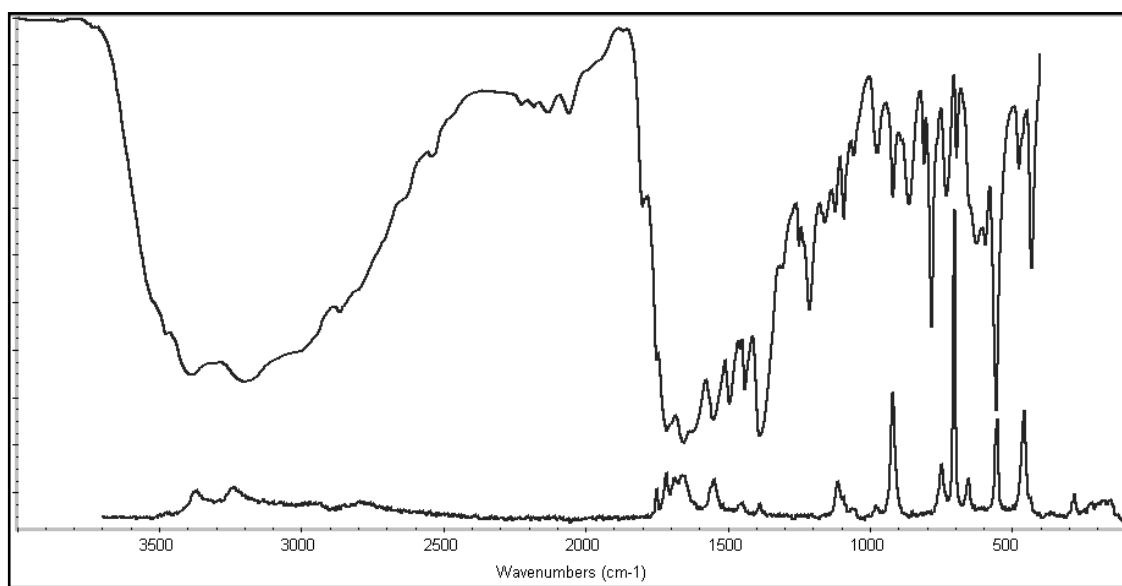


Obrázek 17: Uspořádání ve struktuře BIGUA-CYA-AQ.

Pohled ve směru krystalografické osy  $b$ .

Jelikož BIGUA-CYA-AQ ve směsi převládal, bylo možné změřit jeho FT Ramanovo i FTIR spektrum (Obrázek 18). Odečtené vibrační pásy z těchto spekter jsou uvedeny v levé části tabulky 18.

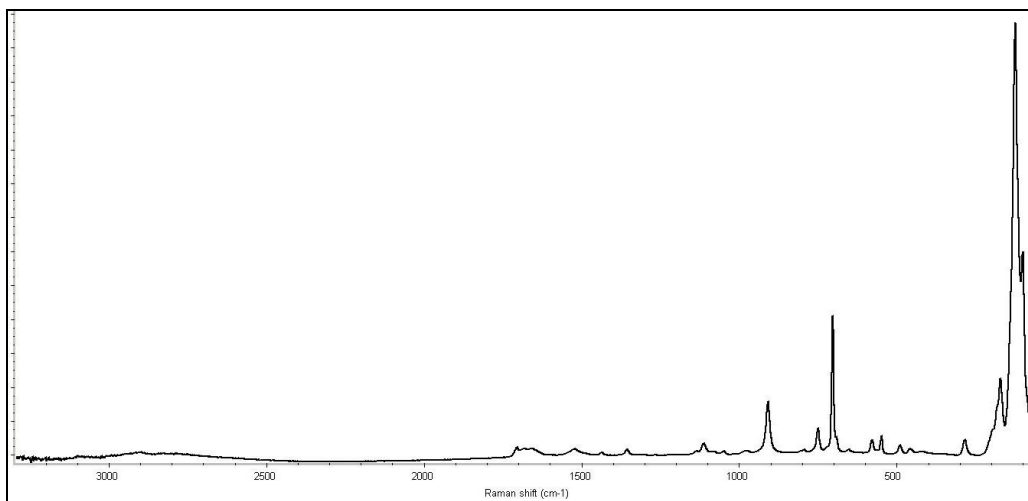
Krystalová struktura patří do jednodílné krystalové soustavy s prostorovou grupou  $P2_1/c$  (mřížkové parametry  $a=14,005(9)$  Å,  $b=3,581(2)$  Å,  $c=21,427(11)$  Å,  $\beta=107,22(2)^\circ$ ,  $V=1026,44(100)$  Å<sup>3</sup>). BIGUA-CYA-AQ má tedy sumární vzorec  $C_5H_{12}N_8O_4$  a relativní molekulovou hmotnost 248,23.



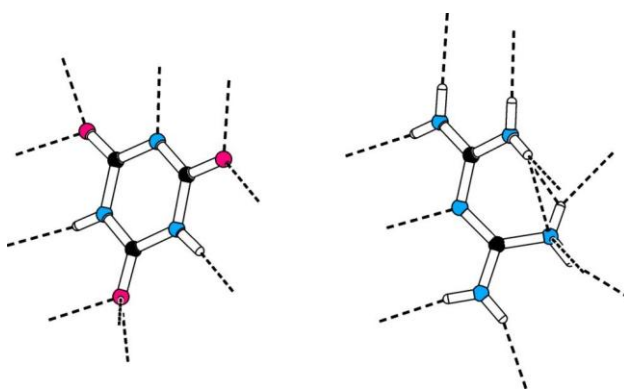
Obrázek 18: IR a Ramanova spektra BIGUA-CYA-AQ.

- **Kyanurát biguanidinia(1+), (BIGUA-CYA)**

Při hledání vhodného monokrystalu pro RTG difrakci byl v krystalizační směsi nalezen druhý minoritní produkt, který tvořil větší kvádrovité krystaly. Tento produkt mohl vzniknout až při práci s přesyceným roztokem, který byl necháván dokrystalizovat v malém množství na Petriho misce přímo pod mikroskopem. Byla určena jeho krystalová struktura a také bylo změřeno jeho Ramanovo spektrum pomocí Ramanového mikrospektrometru (viz obrázek 19).

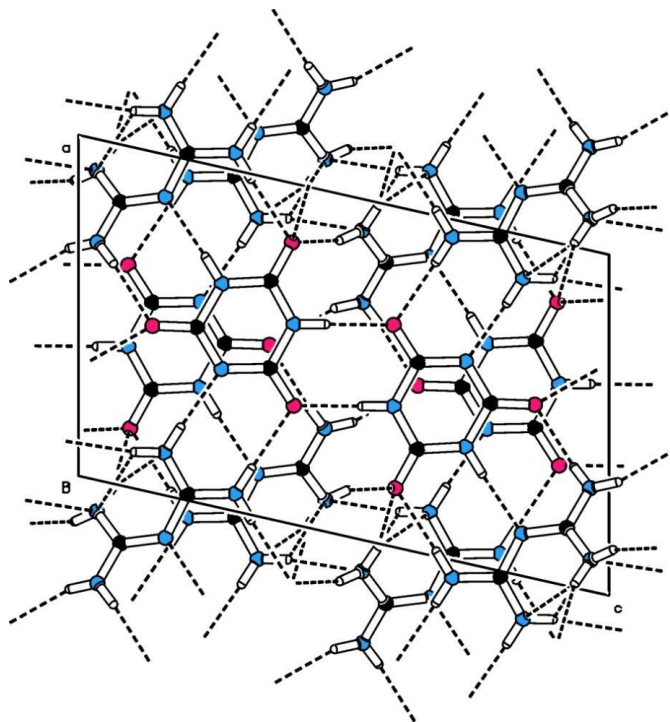


Obrázek 19: Ramanovo spektrum *BIGUA-CYA*



Obrázek 20: Nezávislá část struktury *BIGUA-CYA*.

Tento produkt byl charakterizován jako kyanurát biguanidinia(1+) (*BIGUA-CYA*) se sumárním vzorcem  $C_5H_{10}N_8O_3$  a relativní molekulovou hmotností 230,21. Krystalizuje v jednoklonné soustavě v prostorové grupě  $P2_1/c$  ( $a=9,4619(4)$  Å,  $b=6,6416(3)$  Å,  $c=15,1017(6)$  Å,  $\beta=102,702(2)^\circ$ ,  $V=925,80(7)$  Å<sup>3</sup>). Nezávislá část krystalové struktury je uvedena na obrázku 20 a celkové uspořádání na obrázku 21. Z obrázků je zřejmé, že struktura je pospojována systémem vodíkových vazeb typu  $N-H...O$  a  $N-H...N$ .

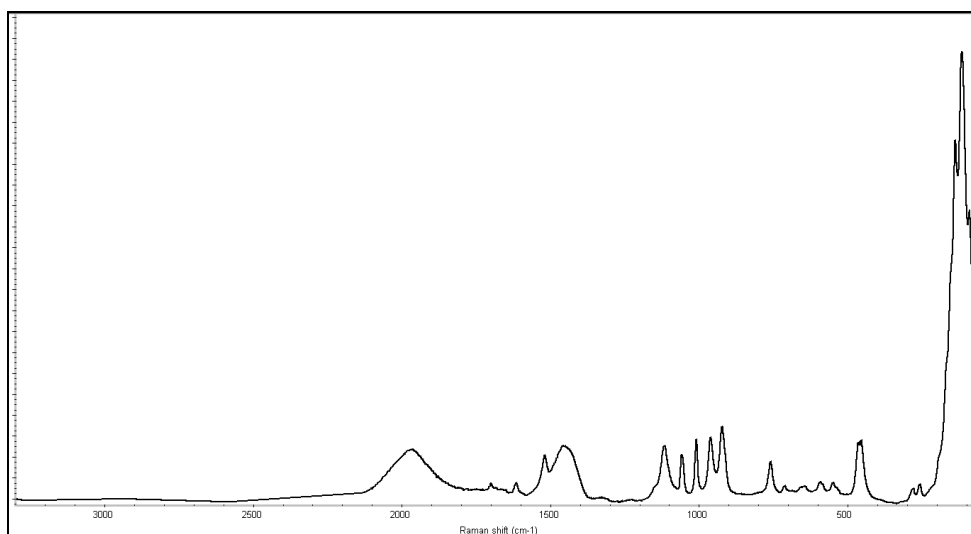


Obrázek 21: Uspořádání iontů ve struktuře BIGUA-CYA.

Pohled ve směru krystalografické osy *b*.

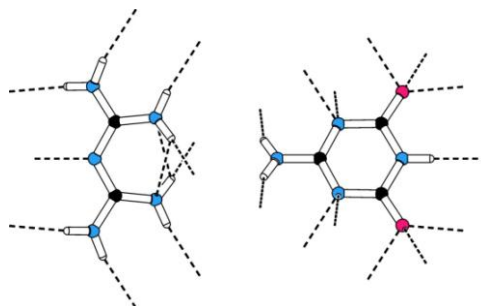
- **Kyanuramid biguanidinia(1+), (BIGUA-CYAM)**

Poslední produkt, který byl během krystalizace přesyceného roztoku na Petriho misce ve směsi nalezen, tvořil pyramidální krystaly. Tyto krystaly byly charakterizovány Ramanskou mikrospektrometrií. Ramanské spektrum je prezentováno na obrázku 22 a hodnoty vibračních frekvencí jsou odečteny v tabulce 18.



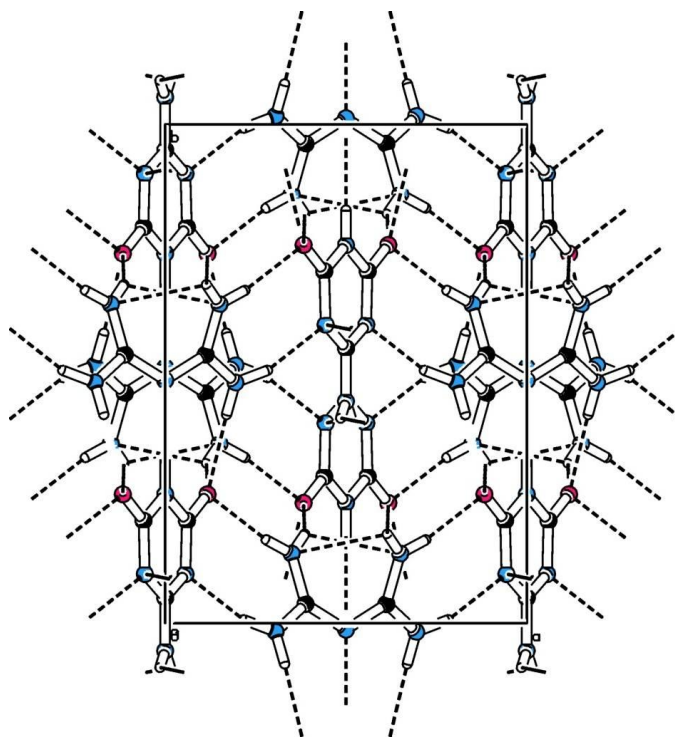
Obrázek 22: Ramanovo spektrum látky BIGUA-CYAM.

Na základě RTG strukturní analýzy vybraného monokrystalu bylo zjištěno, že látka má sumární vzorec  $C_5H_{11}N_9O_2$  a relativní molekulovou hmotnost 229,23. Krystalizuje v jednoklonné soustavě v prostorové grupě  $C2/c$  ( $a=11,888(3)$  Å,  $b=12,561(3)$  Å,  $c=8,517(2)$  Å,  $\beta=130,077(6)^\circ$ ,  $V=973,16(40)$  Å<sup>3</sup>).



Obrázek 23: Nezávislá část struktury BIGUA-CYAM.

Nezávislá část (viz obrázek 23) obsahuje kationt biguanidinia(1+) a aniont monoamidu kyseliny kyanurové (tzv. kyanuramid či ammelid). Tento cyklický ion vznikl kondenzací biguanidu a biuretu. Celkové uspořádání krystalové struktury je uvedeno na obrázku 24. Z obrázků je patrné, že ionty ve struktuře produktu jsou propojeny systémem vodíkových vazeb typu  $N-H...O$  anebo  $N-H...N$ .



Obrázek 24: Uspořádání iontů ve struktuře BIGUA-CYAM. Pohled ve směru krystalografické osy  $c$ .

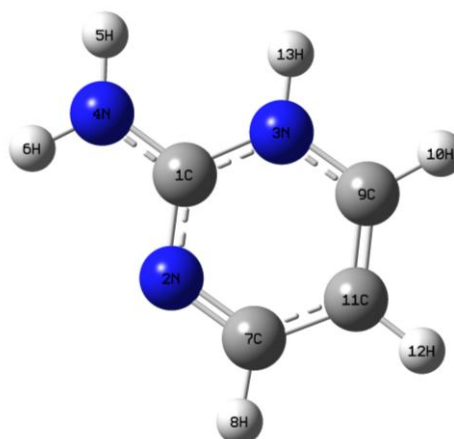
Kyanuramid samotný je sloučenina, která může vznikat hydrolyzou dikyandiamidu nebo derivátů melaminu. Je nerozpustný ve vodě, ale snadno se rozpouští v roztocích kyselin a zásad, s nimiž při zahřátí reaguje za vzniku kyseliny kyanurové.<sup>55</sup>

Tabulka 18: Vibrační frekvence produktů získaných v systému BIU-BIGUA(1:2)

IR (cm <sup>-1</sup> )		Raman (cm <sup>-1</sup> )			
BIGUA-CYA-AQ		BIGUA-CYA-AQ	BIGUA-CYA		BIGUA-CYAM
475 w	1386 s	217 w	124 s	1662 w	115 s
555 s	1439 s	282 w	171 w	1687 w	257 w
593 m	1494 s	457 m	285 w	1706 w	286 w
625 m	1549 s	552 m	455 w	3200 w	453 s
694 w	1620 s	653 w	489 w	3380 w	463 s
732 w	1652 s	700 s	548 w		549 w
783 s	1714 s	748 w	578 w		592 w
809 w	1750 m	919 m	703 s		650 w
862 w	1800 w	1113 w	750m		714 w
918 w	2200 w	1389 w	794 w		750 m
974 w	2320 w	1454 w	908 m		920 s
1055 w	2785 m	1549 w	983 w		960 s
1091 w	2858 m	1655 w	1055 w		1010 m
1122 w	2933 s	1690 w	1090 w		1116 s
1159 w	2962 s	1717 w	1113 w		1450 s
1212 m	3170 s	1750 w	1356 w		1518 m
1249 w	3380 s	2995 w	1438 w		1615 w
1328 m	3477 w	3245 w	1524 w		1702 w
		3375 w			1970 s

### 6.5. Kation 2-aminopyrimidinia(1+) (kvantově chemické výpočty)

Pomocí kvantově chemického výpočtu byla nejprve zjištěna optimální geometrie kationtu. Optimalizovaný kationt (viz obrázek 25) má energii -320,0696 a.u. a přísluší bodové grupě  $\bar{C}_1$ . Parametry výpočtu byly uvedeny v sekci 5.4.



Obrázek 25: Kation 2-aminopyrimidinia(1+) v optimalizovaném geometrickém uspořádání.

Pro optimalizovaný iont byly dalším výpočtem zjištěny hodnoty vibračních frekvencí, jejich intenzity v IR a Ramanově spektru a dále některé fyzikální veličiny. Výsledky geometrické optimalizace jsou uvedeny v tabulce 19, fyzikální veličiny v tabulkách 20 a 21.

Tabulka 19: Optimalizované geometrické parametry kationtu aminopyrimidinia(1+)

Skupina	Vazebná délka [Å]	Skupina	Vazebný úhel
N4-H5	1,008	H5-N4-H6	118,6
N4-H6	1,011	N4-C1-N3	120,3
C1-N4	1,331	N4-C1-N2	118,9
C1-N3	1,367	C1-N3-H13	120,1
C1-N2	1,339	N2-C7-H8	115,9
N3-H13	1,014	C7-C11-C9	116,7
N3-C9	1,365	C7-C11-H12	121,9
C9-H10	1,082	C11-C9-H10	124,6
C9-C11	1,363	N3-C9-H13	118,6
C11-H12	1,080	C1-N4-H5	124,1
C11-C7	1,413	C1-N4-H6	117,4
C7-H8	1,089	N3-C9-C11	119,2
C7-N2	1,319		

Tabulka 20: Hodnoty dipólmomentu a polarizability kationtu aminopyrimidinia(1+)

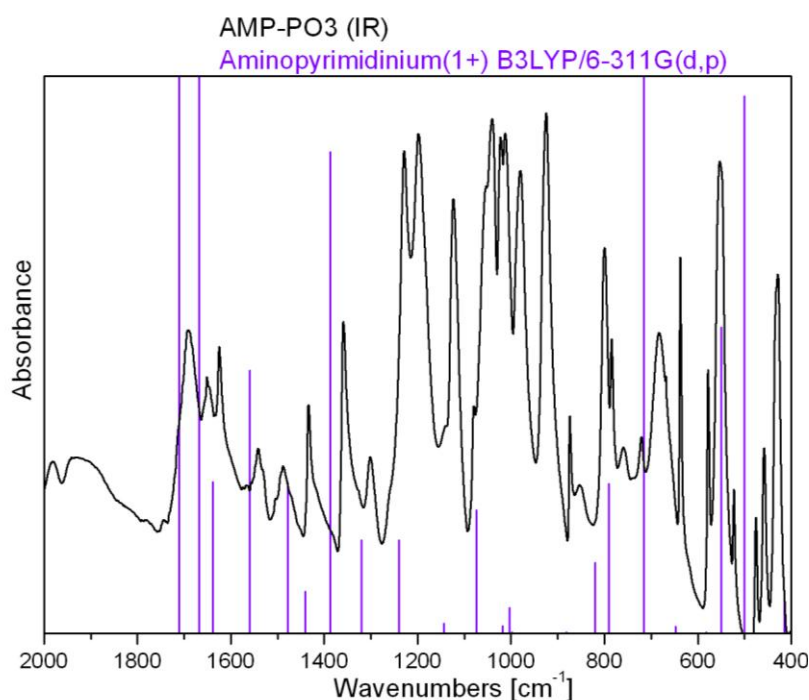
Složky dipólmomentu (a.u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	0,45	1,34	$2,48 \cdot 10^{-5}$
Složky polarizability (a.u.)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$
	82,7	0,850	62,9
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$-2,78 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	27,4
Celkový dipólmoment (Debye)		$\mu=1,79$	

Tabulka 21: Hodnoty hyperpolarizability kationtu aminopyrimidinia(1+)

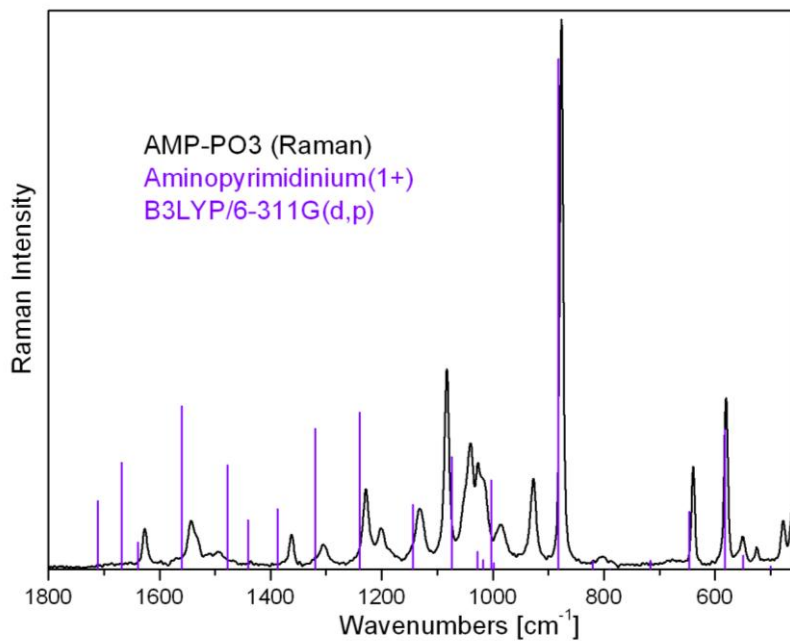
Složky hyperpolarizability (a.u.)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxv}$	$\beta_{xvy}$	$\beta_{vyv}$
	-198,10	-17,46	31,95	18,05
	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xvz}$	$\beta_{vyz}$	$\beta_{zzz}$
	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	-6,83
	$\beta_{vzz}$	$\beta_{zzz}$	Celková hyperpolarizabilita	
	3,90	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$\beta_{tot} = 173,04 \text{ a.u.} = 1,49 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$	

Získaná hodnota celkové hyperpolarizability  $\beta_{tot}$  odpovídá téměř dvojnásobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31}$  e.s.u.) a ukazuje na to, že zvolený kation je velmi perspektivní v oblasti látek s NLO vlastnostmi.

Vypočtené vibrační frekvence pro kationt AMP(1+) jsou uvedeny v tabulce 22 spolu s přiřazením pro reální spektrum obsahující tento anion, tj. látku AMP-PO3. Popis této sloučeniny je uveden v části 6.6. Porovnání vypočtených frekvencí s reálnými spektry AMP-PO3 je uvedeno na obrázcích 26 a 27. Teoretické intenzity vibračních pásů jsou naznačeny relativní výškou fialových linií.



Obrázek 26: Teoretické vibrační frekvence AMP(1+) a reálné IR spektrum AMP-PO3.



*Obrázek 27: Teoretické vibrační frekvence AMP(1+) a reálné Ramanské spektrum AMP-PO3.*

Číselné hodnoty vibračních frekvencí získaných výpočtem jsou odečtené v tabulce 22 spolu s jejich interpretací a přiřazením k experimentálním hodnotám. Interpretace jednotlivých frekvencí byly porovnávány také s publikovanou literaturou.<sup>56</sup>

Tabulka 22: Vibrační frekvence kationtu AMP(1+) a jejich interpretace.

Výpočet AMP(1+) B3LYP/6-311G(d,p)			Experiment (AMP-PO3)		
Interpretace	Relativní intenzita IR/RA	Vlnoččet (cm <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
γRG, γNH <sub>2</sub>	0/0	166	<b>429 s</b>	<b>433 w</b>	δNH <sub>2</sub> , νNH
ωNH <sub>2</sub> , γRG	10/0	380	<b>458 m</b>	<b>459 w</b>	?
γRG, ωNH <sub>2</sub>	9/0	393	<b>476 m</b>	<b>477 w</b>	γNH, γRG, ωNH <sub>2</sub>
δNH <sub>2</sub> , νNH	1/1	415	<b>523 w</b>	<b>525 w</b>	γNH, γRG, ωNH <sub>2</sub>
γNH, γRG, ωNH <sub>2</sub>	12/0	500	<b>553 s</b>	<b>550 w</b>	τNH <sub>2</sub> , γRG
τNH <sub>2</sub> , γRG	7/1	550	<b>578 m</b>	<b>580 m</b>	δRG
δRG	0/5	582	<b>637 s</b>	<b>639 m</b>	δRG
δRG	0/2	647	<b>680 m</b>		?
γNH, τNH <sub>2</sub> , γRG	13/0	716	<b>755 w</b>		γNH, τNH <sub>2</sub> , γRG
γRG, τNH <sub>2</sub>	3/0	790	<b>785 m</b>		γRG, τNH <sub>2</sub>
γCH, γNH	2/0	820	<b>798 m</b>		γCH, γNH
υ <sub>s</sub> RG (breathing)	0/20	882	<b>853 w</b>		γCH, γNH
γCH	0/0	998	<b>874 w</b>	<b>876 s</b>	υ <sub>s</sub> RG (breathing)
δRG, ρNH <sub>2</sub>	1/3	1003	<b>925 s</b>	<b>927 m</b>	γCH
ρNH <sub>2</sub> , υ <sub>as</sub> RG	0/0	1018	<b>979 s</b>	<b>982 w</b>	γCH
γCH	0/1	1028	<b>1012 s</b>		ρNH <sub>2</sub> , υ <sub>as</sub> RG
δRG, ρNH <sub>2</sub>	3/4	1074	<b>1023 s</b>	<b>1025 m</b>	ρNH <sub>2</sub> , υ <sub>as</sub> RG
δCH, ρNH <sub>2</sub>	0/3	1144	<b>1042 s</b>	<b>1040 m</b>	δRG, ρNH <sub>2</sub>
δCH, δNH	2/6	1240	<b>1053 m</b>		δRG, ρNH <sub>2</sub>
ρNH <sub>2</sub> , δCH, υ <sub>as</sub> RG	2/6	1320	<b>1080 w</b>	<b>1083 s</b>	υ <sub>s</sub> RG
δCH, δNH	11/2	1387	<b>1123 s</b>	<b>1131 w</b>	δCH, ρNH <sub>2</sub>
δNH <sub>2</sub> , δCH, δNH, υ <sub>as</sub> RG	1/2	1441	<b>1143 w</b>		δCH, ρNH <sub>2</sub>
δCH, δNH, υ <sub>as</sub> RG	3/4	1478	<b>1198 s</b>		δCH, ρNH <sub>2</sub>
υ <sub>as</sub> RG, δNH <sub>2</sub>	6/6	1560			
δNH <sub>2</sub> , δNH, δRG	3/1	1639	<b>1200 s</b>	<b>1201 w</b>	?
υCC, υ <sub>as</sub> RG, δNH <sub>2</sub>	16/4	1668	<b>1230 s</b>	<b>1229 m</b>	δCH, δNH
υCN, δNH <sub>2</sub> , δNH	100/3	1711	<b>1300 w</b>	<b>1305 w</b>	ρNH <sub>2</sub> , δCH, υ <sub>as</sub> RG
υCH	0/66	3180	<b>1360 m</b>	<b>1363 w</b>	δCH, δNH
υCH	1/37	3224	<b>1434 m</b>		δNH <sub>2</sub> , δCH, υ <sub>as</sub> RG
υCH	2/86	3239	<b>1489 w</b>		δCH, δNH, υ <sub>as</sub> RG
υNH, υ <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>	15/29	3561	<b>1540 w</b>	<b>1543 w</b>	υ <sub>as</sub> RG, δNH <sub>2</sub>
υNH, υ <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>	33/100	3577	<b>1624 m</b>	<b>1624 w</b>	δNH <sub>2</sub> , δNH, δRG
υ <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>	16/32	3697	<b>1650 w</b>		?
			<b>1690 m</b>		υCN, δNH <sub>2</sub> , δNH
			<b>1980 w</b>		?
			<b>2060 w</b>		?
			<b>2285 m</b>		?
			<b>2408 m</b>	<b>2411 s</b>	?
				<b>3030 w</b>	
			<b>3065 m</b>	<b>3071 w</b>	
			<b>3260 w</b>	<b>3124 w</b>	
					υCH, υNH

Poznámka: Vibrační projevy pyrimidinového kruhu jsou označeny RG.

## 6.6. Systém 2-aminopyrimidin – anorganické kyseliny

Jednoduché soli AMP byly již studovány,<sup>1, 17</sup> dosud ale nebyly zkoumány soli podvojně. Kombinace planárního dusičnanového iontu a tetraedrických anorganických aniontů by ve směsném krystalu mohla vést k necentrosymetrickému uspořádání. Výsledky hledání takovýchto podvojných solí jsou uvedeny v tabulce 23.

Tabulka 23: Pokus o přípravu podvojných solí AMP.

Kyseliny		Molární poměr AMP:HNO <sub>3</sub> :kyselina	Produkt
Dusičná	Fosforitá	1:1:1	AMP-PO <sub>3</sub>
		2:1:1	AMP-PO <sub>3</sub>
		3:1:1	AMP-PO <sub>3</sub>
	Sírová	1:1:1	AMP-SO <sub>4</sub>
		2:1:1	AMP-NO <sub>3</sub>
		3:1:1	AMP-NO <sub>3</sub> + AMP <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Fosforečná	1:1:1	AMP-PO <sub>4</sub>
		2:1:1	AMP-PO <sub>4</sub> -AQ
		3:1:1	AMP-PO <sub>4</sub> -AQ
		4:1:1	AMP-PO <sub>4</sub> -AQ

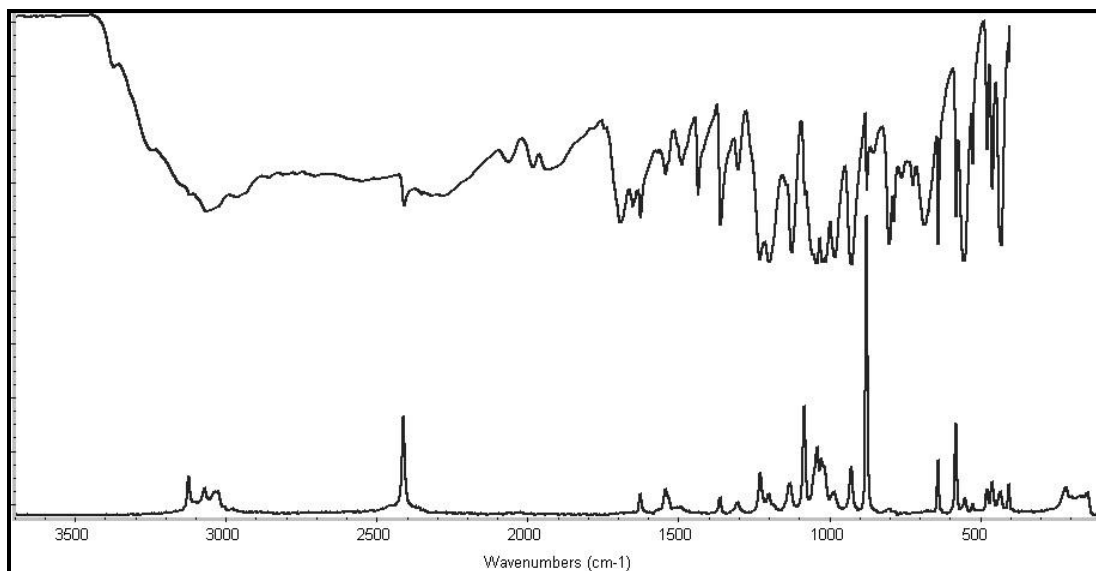
Poznámka: Pro zkratky viz Seznam zkratek a symbolů.

Z tabulky 23 je zřejmé, že vznik jednoduchých solí je ve studovaných systémech zcela preferovaný. Standardně byly všechny vzniklé produkty studovány vibrační IR a Ramanskou spektrometrií. V některých případech vznikaly také směsi krystalů dvou jednoduchých solí, což bylo zjištěno pomocí monokrystalové RTG difrakce a Ramanské mikrospektrometrie.

Jednoduché soli AMP s anorganickými kyselinami obecně velmi dobře krystalizují. Toho bylo využito k přípravě většího množství již známé látky hydrogenufosforitanu aminopyrimidina(1+). Tato látka při dostatečně dlouhé krystalizaci snadno tvoří velké kvalitní krystaly. Větší množství připraveného produktu umožnilo prohloubit charakterizaci této látky zejména v oblasti přiřazení vibračních projevů a NLO vlastností.

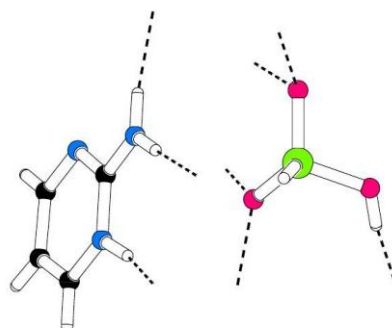
- **Hydrogenfosforitan aminopyrimidinia(1+), (AMP-PO3)**

AMP-PO3 byl již připraven a popsán v bakalářské práci Ivety Votrubcové<sup>17</sup>. Bylo zjištěno, že látka má NLO vlastnosti, ty ale nebyly blíže popsány. Tato látka vznikala jako jediný produkt při krystalizaci AMP ve směsi s kyselinou dusičnou a fosforitou v jakémkoliv poměru.

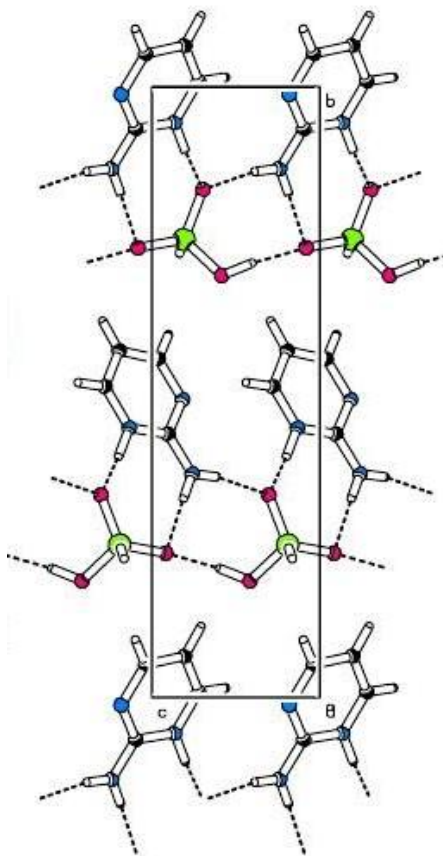


Obrázek 28: IR a Ramanova spektra AMP-PO3.

AMP-PO3 dobře krystalizuje a tvoří průsvitné kvádrovité krystaly. Díky této skutečnosti mohlo být strukturní uspořádání vyřešeno pomocí monokrystalové RTG analýzy.<sup>17</sup> Nezávislou část soli AMP-PO3 zobrazuje obrázek 29. Celkové uspořádání iontů v krystalu je pak zobrazeno na obrázku 30. V těchto obrázcích jsou také zobrazeny vodíkové vazby typu  $N-H...O$  a  $O-H...O$ , které stabilizují strukturní uspořádání tohoto produktu.



Obrázek 29: Nezávislá část struktury AMP-PO3



Obrázek 30: Uspořádání molekul v krystalu AMP-PO3.  
Pohled ve směru krystalografické osy *a*.

AMP-PO3 má sumární vzorec  $C_4H_6N_3.H_2PO_3$  a relativní molekulovou hmotnost 177,10. Tato sůl krystalizuje v jednoklonné soustavě a její struktura přísluší prostorové grupě  $P2_1$  (mřížkové parametry  $a=4,4925(2)$  Å,  $b=17,2391(8)$  Å,  $c=4,7606(2)$  Å,  $\beta=95,070(3)^\circ$ ,  $V=367,25(3)\text{Å}^3$ ).

Další charakterizace tohoto materiálu byla nejprve založena na pochopení jeho vibračních spekter. Byla změřena infračervená i Ramanova spektra AMP-PO3. Vibrační pásy těchto spekter jsou odečteny a interpretovány v tabulce 24. K interpretaci byly použity údaje získané teoretickým výpočtem pro AMP(1+) (viz tabulka 22). Interpretace vibračních projevů hydrogenfosforitanového anionu byly založeny na interpretaci vibračních spekter pro hydrogenfosforitan guanylmočoviny.<sup>15</sup>

Tabulka 24: Vibrační frekvence AMP-PO3.

IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
429 s	433 w	$\delta_s\text{PO}_3$ , $\delta\text{NH}_2$ , $\nu\text{NH}$
458 m	459 w	?
476 m	477 w	$\gamma\text{NH}$ , $\gamma\text{RG}$ , $\omega\text{NH}_2$
523 w	525 w	$\delta_{\text{as}}\text{PO}_3$ , $\gamma\text{NH}$ , $\gamma\text{RG}$ , $\omega\text{NH}_2$
553 s	550 w	$\tau\text{NH}_2$ , $\gamma\text{RG}$
578 m	580 m	$\delta\text{RG}$
637 s	639 m	$\delta\text{RG}$
680 m		?
755 w		$\gamma\text{NH}$ , $\tau\text{NH}_2$ , $\gamma\text{RG}$
785 m		$\gamma\text{RG}$ , $\tau\text{NH}_2$
798 m		$\gamma\text{CH}$ , $\gamma\text{NH}$
853 w		$\gamma\text{CH}$ , $\gamma\text{NH}$
874 w	876 s	$\nu_s\text{RG}$ (breathing)
925 s	927 m	$\gamma\text{CH}$ , $\nu\text{PO}(\text{H})$
979 s	982 w	$\gamma\text{CH}$ , $\delta\text{PH}$
1012 s		$\rho\text{NH}_2$ , $\nu_{\text{as}}\text{RG}$
1023 s	1025 m	$\nu_s\text{PO}_2$ , $\rho\text{NH}_2$ , $\nu_{\text{as}}\text{RG}$
1042 s	1040 m	$\nu_s\text{PO}_2$ , $\delta\text{RG}$ , $\rho\text{NH}_2$
1053 m		$\nu_s\text{PO}_2$ , $\delta\text{RG}$ , $\rho\text{NH}_2$
1080 w	1083 s	$\nu_s\text{RG}$
1123 s	1131 w	$\delta\text{CH}$ , $\rho\text{NH}_2$
1143 w		$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ , $\delta\text{CH}$ , $\rho\text{NH}_2$
1198 s		$\delta\text{CH}$ , $\rho\text{NH}_2$
1200 s	1201 w	$\delta\text{POH}$
1230 s	1229 m	$\delta\text{CH}$ , $\delta\text{NH}$
1300 w	1305 w	$\rho\text{NH}_2$ , $\delta\text{CH}$ , $\nu_{\text{as}}\text{RG}$
1360 m	1363 w	$\delta\text{CH}$ , $\delta\text{NH}$
1434 m		$\delta\text{NH}_2$ , $\delta\text{CH}$ , $\nu_{\text{as}}\text{RG}$
1489 w		$\delta\text{CH}$ , $\delta\text{NH}$ , $\nu_{\text{as}}\text{RG}$
1540 w	1543 w	$\nu_{\text{as}}\text{RG}$ , $\delta\text{NH}_2$
1624 m	1624 w	$\delta\text{NH}_2$ , $\delta\text{NH}$ , $\delta\text{RG}$
1650 w		?
1690 m		$\nu\text{CN}$ , $\delta\text{NH}_2$ , $\delta\text{NH}$
1980 w		?
2060 w		?
2285 m		?
2408 m	2411 s	$\nu\text{PH}$
	3030 w	$\nu\text{CH}$ , $\nu\text{NH}$
3065 m	3071 w	
3260 w	3124 w	

Poznámka: Vibrační projevy pyrimidinového kruhu jsou označeny RG.

Vibrační projevy AMP-PO3 jsou v souladu s výsledky řešení krystalové struktury, podle kterých je AMP přítomen ve formě jednou protonovaného kationtu a kyselina fosforečná je jednou deprotonovaná. Proto jsou přítomny jak vibrační projevy vazby PH, tak i projevy vazby POH (viz tabulka 24).

## 7. MĚŘENÍ SHG POLYKRISTALICKÝCH VZORKŮ

Účinnost generování druhé harmonické frekvence byla změřena pouze u vybraných vzorků. Byly měřeny vzorky, které jsou prokazatelně necentrosymetrické, a také vzorky, u nichž v době studia NLO vlastností nebyla známa krystalová struktura. Měření SHG tak posloužila také k posouzení, zda mají tyto látky krystalografický střed symetrie.

Byly studovány celkem čtyři polykrystalické vzorky uvedené v tabulce 25. Pro každý vzorek bylo provedeno sedm měření. Hodnoty byly statisticky zpracovány a Tabulka 25 uvádí výsledné relativní hodnoty vzhledem ke standardu KDP.

Tabulka 25: Shrnutí výsledků měření SHG polykrystalických vzorků

Název vzorku	Relativní intenzita
BIU-BIGUA	0,03 KDP
AMP-PO3	1,18 KDP
BIU-BO3	0
BIU-OX-AQ	0

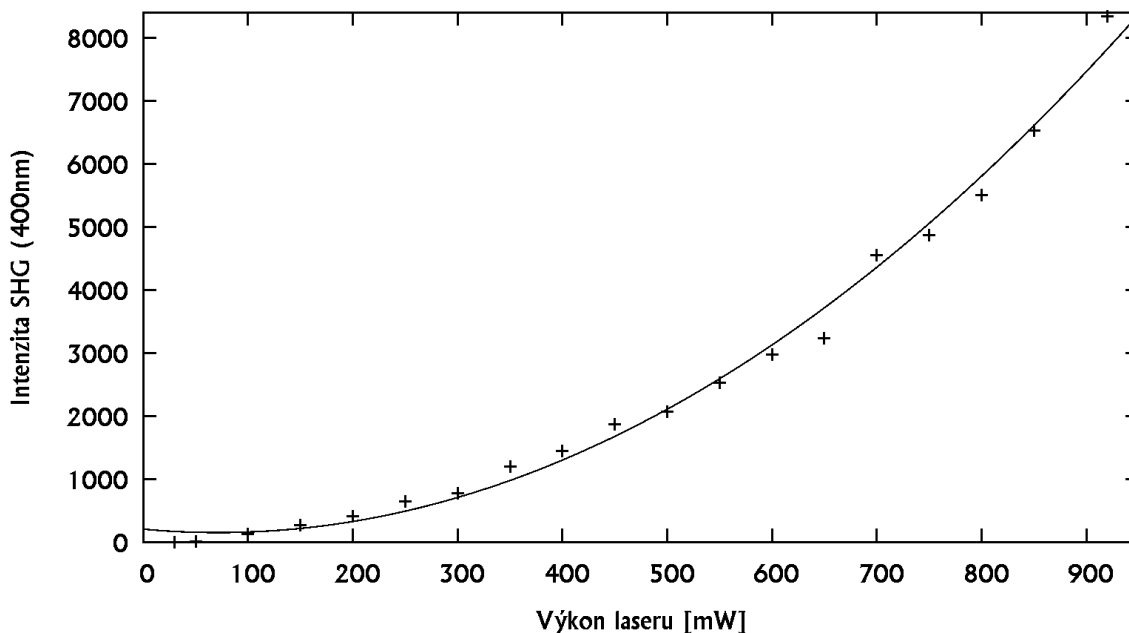
Poznámka: Označení BIU-BIGUA se vztahuje ke směsi produktů (tabulka 16)

Pro vzorek AMP-PO3, který generuje nejsilněji, bylo provedeno také ověření kvadratické závislosti intenzity SHG na výkonu laseru. Získaná experimentální data jsou uvedena v tabulce 26. Průměrná intenzita je uvedena v tabulce 26 je aritmetickým průměrem ze sedmi výsledků s vyloučením odlehlých hodnot.

Tabulka 26: Závislost intenzity SHG na výkonu laseru pro látku AMP-PO3.

$I_L$ [mW]	Průměrná intenzita SHG (400nm)	$I_L$ [mW]	Průměrná intenzita SHG (400nm)
30	0	500	2067
50	15	550	2533
100	132	600	2975
150	273	650	3233
200	413	700	4550
250	650	750	4875
300	775	800	5500
350	1200	850	6533
400	1450	920	8333
450	1875		

Hodnoty uvedené v tabulce 26 byly vyneseny do grafu 1 a fitovány polynomem druhého řádu. Případné odchylky od ideálního průběhu jsou způsobeny určitou nereprodukovatelností při plnění kyvet způsobenou vlhnutím práškového materiálu.



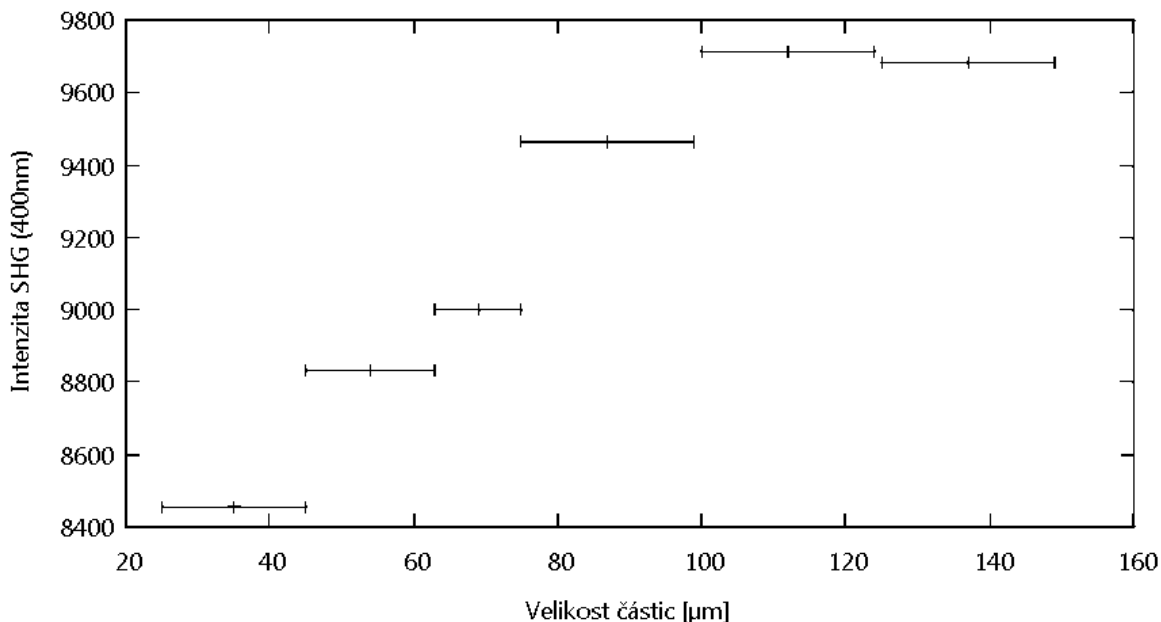
Graf 1: Závislost intenzity SHG signálu AMP-PO3 na výkonu laseru. Data jsou fitována polynomem druhého řádu s  $R^2=0,9917$ .

Pro ověření fázového synchronismu byla u práškových vzorků AMP-PO3 dále studována závislost intenzity SHG na velikosti částic.

V tabulce 27 jsou uvedeny statisticky zpracované intenzity SHG pro frakce AMP-PO3 o definovaném rozsahu velikostí částic, tedy výsledky testu na fázový synchronismus. Tato data jsou vynesena do grafu 2, kde chybové úsečky reprezentují rozsah velikosti částic. Průměrná intenzita uvedená v tabulce 27 a grafu 2 je opět aritmetickým průměrem ze sedmi měření s vyloučením odlehlých hodnot.

Tabulka 27: Závislost intenzity SHG na velikosti částic

Interval velikosti částic [μm]	Průměrná intenzita SHG (400nm)
25-45	8457
45-63	8833
63-75	9000
75-100	9466
100-125	9716
125-150	9685



*Graf 2: Závislost intenzity SHG na velikosti částic pro AMP-PO3. Úsečky definují rozsah velikosti částic.*

## 8. DISKUZE

Mezi sloučeniny biuretu, připravené v této práci, patří BIU-GLUT, BIU-OX-AQ, BIU-BO3, BIU-CYA a BIU-CYA-AQ. Tyto látky jsou tzv. kokrystaly, biuret i druhá složka jsou přítomny v nenabitě formě a struktura je spojená sítí vodíkových vazeb. Ve sloučeninách BIU-CYA a BIU-CYA-AQ došlo k částečné kyselé katalyzované kondenzaci biuretu na kyselinu kyanurovou. Ta potom vytvořila adukt se zbylým nezreagovaným biuretem. V některých reakčních směsích, zejména ve směsi BIU s kyselinou fosforitou, došlo ke vzniku hydratovaného aduktu kyseliny kyanurové a biuretu (BIU-CYA-AQ). Pokud kyselost reakční směsi nebyla dostatečná, ke kondenzaci biuretu nemohlo dojít. V těchto méně kyselých reakčních směsích byl často produktem hydrát biuretu. Pouze ve třech systémech vedly tyto reakční podmínky prokazatelně ke vzniku aduktu biuretu s příslušnou kyselinou (BIU-GLUT, BIU-OX-AQ, BIU-BO3).

Tabulka 28: Porovnání teoretické geometrie BIU a jeho geometrie ve sloučeninách.

Skupina	Vazebné délky (Å)				
	Biuret (teorie)	BIU-AQ	BIU-GLUT	BIU-CYA	BIU-CYA-AQ
<b>N1-C3</b>	<b>1,422</b>	1,398	1,382(3)	1,388(2)	1,386(2)
<b>C3-N4</b>	<b>1,353</b>	1,361	1,318(3)	1,319(2)	1,322(2)
<b>N1-C7</b>	<b>1,391</b>	1,391	1,375(3)	1,382(3)	1,393(3)
<b>C7-O8</b>	<b>1,255</b>	1,256	1,240(2)	1,229(3)	1,239(2)
<b>C7-N9</b>	<b>1,368</b>	1,332	1,329(3)	1,338(2)	1,334(2)
<b>C3-O12</b>	<b>1,248</b>	1,246	1,253(2)	1,245(3)	1,248(3)
Skupina	Vazebné úhly (°)				
	Biuret (teorie)	BIU-AQ	BIU-GLUT	BIU-CYA	BIU-CYA-AQ
<b>N4-C3-N1</b>	<b>116,2</b>	118	120(2)	119(1)	120(2)
<b>C7-N1-C3</b>	<b>128,2</b>	128	129(2)	128(2)	128(2)
<b>O8-C7-N1</b>	<b>123,2</b>	125	122(2)	122(2)	123(2)
<b>N9-C7-N1</b>	<b>115,1</b>	114	115(2)	114(1)	114(2)
<b>O12-C3-N1</b>	<b>118,4</b>	117	117(2)	117(2)	118(2)
Skupina	Dihedrální úhly (°)				
	Biuret (teorie)	BIU-AQ	BIU-GLUT	BIU-CYA	BIU-CYA-AQ
<b>N4-C3-N1-C7</b>	<b>0</b>	-6	1(3)	3(3)	4(3)
<b>O12-C3-N1-C7</b>	<b>180</b>	177	-179(2)	-177(2)	-177(2)
<b>N9-C7-N1-C3</b>	<b>180</b>	-173	171(2)	174(2)	-178(2)
<b>O8-C7-N1-C3</b>	<b>0</b>	12	-11(3)	-7(3)	5(3)

Poznámka: Atomy jsou číslovány podle obrázku 3.

V tabulce 28 jsou porovnány optimalizované geometrické parametry biuretu a odpovídající geometrické parametry biuretu ve vybraných produktech. Je zřejmé, že zcela planární uspořádání BIU není zachováno ani v krystalickém hydratovaném biuretu, ani v kokrystalech s kyselinou glutarovou nebo kyanurovou. Výchyly však nejsou velké a pohybují maximálně okolo 10°. Co se týče vazebných délek, nejvíce se liší délky vazeb C7-N9 a C3-N4 (pro označení atomů viz obrázek 3). Mezi vazebnými úhly mají největší odchylku od teoretických hodnot úhly mezi atomy N4-C3-N1 a O8-C7-N1. Uvedené odchylky jsou zřejmě způsobeny zapojením dusíkových a kyslíkových atomů do vodíkových vazeb. Typy intermolekulárních vodíkových vazeb v jednotlivých produktech byly specifikovány již při charakterizaci těchto látek. V produktech se vyskytují také intramolekulární vodíkové vazby typu *N-H...O* u biuretu a *N-H...N* u biguanidina(1+). Tyto vazby stabilizují konformace biuretu a biguanidia(1+) v jejich sloučeninách. Na obrázku 13 lze vidět, že stabilizovaná konformace biuretu je přibližně planární a „trans“, zatímco u biguanidu (např. obrázek 16) je vodíkovými vazbami stabilizována konformace „cis“. Biguanid však není planární.

Odchytky ve strukturním uspořádání BIU-AQ jsou větší než u ostatních produktů. To je také způsobeno méně přesným řešením krystalové struktury, kde ani nebyly dohledány atomy vodíku.<sup>57</sup>

Sloučeniny AMP ani látky připravené reakcí s biguanidem netvoří kokrystaly, tak jako tomu bylo u sloučenin biuretu. Jednotlivé komponenty krystalů jsou přítomny v nabitě formě a produkty mají formu solí. To zřejmě souvisí s větší bazicitou AMP i biguanidu oproti biuretu. Struktury těchto produktů jsou však také stabilizovány sítí vodíkových vazeb.

Tabulka 29: Porovnání teoretické geometrie kationu aminopyrimidinia(1+) a jeho skutečné geometrie ve sloučenině AMP-PO3.

Skupina	Vazebná délka (Å)	
	AMP(1+) (teorie)	AMP-PO3
C1-N4	1,331	1,312(2)
C1-N3	1,367	1,365(2)
C1-N2	1,339	1,355(2)
C9-N3	1,365	1,349(2)
C9-C11	1,363	1,363(3)
C11-C7	1,413	1,391(3)
C7-N2	1,319	1,331(2)
Skupina	Vazebný úhel (°)	
	AMP(1+) (teorie)	AMP-PO3
N4-C1-N3	120,3	120(1)
N4-C1-N2	118,9	120(2)
C7-C11-C9	116,7	117(2)
N3-C9-C11	119,2	124(2)
N3-C1-N2	120,8	121(1)
C7-N2-C1	118,4	117(2)
Skupina	Dihedrální úhly (°)	
	AMP(1+) (teorie)	AMP-PO3
N4-C1-N2-C7	-180	-177(2)
N4-C1-N3-C9	180	177(2)
C7-N2-C1-N3	0	2(2)
C11-C9-N3-C1	0	1(3)
N4-C1-N2-N3	-180	-179(2)

Poznámka: Atomy jsou číslovány podle obrázku 25

Ve vodném systému biuretu a biguanidu opět došlo ke kondenzaci biuretu na kyselinu kyanurovou. Je patrné, že tato kondenzace může být katalyzována také bazicky a biguanid je silná organická báze. Vznikla směs produktů, které jsou strukturně analogické kondenzačním produktům v systémech biuretu s některými kyselinami, ale díky bazicitě biguanidu mají charakter solí. Jde o sůl kyanurát biguanidinia(1+) (BIGUA-CYA) a hydrát této soli (BIGUA-CYA-AQ). Třetím produktem v systému biuretu a biguanidu byl minoritní produkt směsné kondenzace těchto dvou výchozích

látek, kyanuramid biguanidinia (BIGUA-CYAM). To odpovídá faktu, že také biguanid může podléhat kondenzačním reakcím s biuretem.

Ze sloučenin AMP byl připraven a dále studován pouze AMP-PO3. V tabulce 29 jsou porovnány geometrické parametry iontu aminopyrimidinia(1+) získané z teoretického výpočtu s hodnotami zjištěnými na základě monokrystalové RTG analýzy AMP-PO3.

Z tabulky 29 je patrné, že v AMP-PO3 je planarita výchozí organické látky zachována více. Odchyly od rovinného uspořádání AMP(1+) jsou v produktu AMP-PO3 maximálně okolo 3°. Vazebné úhly v molekule AMP-PO3 se také od výchozí látky liší jen málo, úhel N3-C9-C11 se liší zhruba o 5° od odpovídajícího úhlu v AMP(1+). Vazebné délky C-C se obecně liší méně než vazebné délky skupin C-N, největší rozdíly vykazují délky vazeb skupin C1-N4 nebo C9-N3. Sůl AMP-PO3 byla následně hlouběji charakterizována v souvislosti s jejími nelineárními optickými vlastnostmi.

Z výsledků v tabulce 25 vyplývá, že byly připraveny dva materiály, které generují SHG, a to AMP-PO3 a BIU-BIGUA. AMP-PO3 je prokazatelně necentrosymetrická látka. V systému BIU-BIGUA byly zjištěny tři krystalické produkty: majoritní BIGUA-CYA-AQ a také malé množství BIGUA-CYA A BIGUA-CYAM. Všechny tyto produkty jsou centrosymetrické a přesto jejich směs slabě generovala druhou harmonickou frekvenci. Vysvětlení podala analýza směsi pomocí práškové RTG difrakce. Porovnáním difraktogramu směsi BIU-BIGUA s vypočtenými difraktogramy jednotlivých složek a také s difraktogramy výchozích látek bylo zjištěno, že v měřeném vzorku byla přítomna převážně látka BIGUA-CYA-AQ a pak také několik procent výchozí látky BIGUA-CO3. Tato sůl generuje druhou harmonickou frekvenci s intenzitou srovnatelnou s KDP.<sup>58</sup>

V rámci charakterizace optických vlastností AMP-PO3 byla jednak potvrzena očekávaná kvadratická závislost SHG signálu na intenzitě ozařovacího laseru (viz graf 1), ale také fakt, že látka vykazuje fázový synchronismus typu I (viz graf 2). Z grafu je zřejmé, že intenzita SHG v závislosti na velikosti částic roste s rostoucí velikostí částic a od určité velikosti částic je již konstantní.

## 9. ZÁVĚR

V první části předkládané bakalářské práce byly při hledání nových materiálů pro nelineární optiku prostudovány vodné systémy tvořené biguanidem a vybranými organickými i anorganickými kyselinami. Obdobně byly studovány také systémy biuret-biguanid a biuret-močovina. Nově připravené látky byly charakterizovány především pomocí kombinace technik vibrační spektroskopie a RTG difrakce jako centrosymetrické adukty (kokrystaly) **biuret-kyselina glutarová (1:1)**, **biuret-kyselina šťavelová (4:3) dihydrát** a **biuret-kyselina boritá (3:2)**. Ukázalo se však, že biuret je velmi citlivý na kyselé i bazické prostředí, a tak místo očekávaných jednoduchých kokrystalů vznikají ve většině studovaných systémů sloučeniny následně charakterizované jako adukty výchozích látek a produktů kyselého nebo bazického katalyzované kondenzace biuretu na kyselinu kyanurovou, případně kyanuramid. Nalezené kokrystaly a soli byly definovány jako **biuret-kyselina kyanurová (1:1) hydrát**, **kyanurát biguanidinia(1+)**, **hydrát kyanurátu biguanidinia(1+)** a **kyanuramid biguanidinia(1+)**.

Další část bakalářské práce byla věnována látkám, u nichž je nositelem nelineárně-optických vlastností 2-aminopyrimidin. Nejprve byla neúspěšně studována možnost přípravy podvojných anorganických solí této heteroaromatické sloučeniny. Hlavní pozornost byla následně zaměřena na detailní charakterizaci spektrálních a nelineárně-optických vlastností již dříve připraveného **hydrogenfosforitanu 2-aminopyrimidinia(1+)**. Pro práškové vzorky tak byla kvantifikována relativní účinnost generování druhé harmonické frekvence (1,18 KDP) a potvrzena existence fázového synchronizmu typu I. Tyto získané výsledky ukazují na značný potenciál studovaného materiálu na poli nelineární optiky.

Kromě experimentálních technik byly v bakalářské práci využity i kvantově-chemické výpočty, které byly základem pro interpretaci vibračních spekter a odhad nelineárních optických vlastností.

## 10. SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

- 1 BOSCA, L. R., *Semestrální práce*, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha (2010).
- 2 STEED, J.; ATWOOD, J., *Supramolecular Chemistry*, WILEY, Velká Británie, (2009).
- 3 WERNER, L.; CARO, J.; FINGER, G., *Zeolites*, 12 (1992) 658.
- 4 NEWNHAM, R., *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, USA, (2005) str. 313.
- 5 VRBOVÁ, M. a kol., *Oborová encyklopedie: Lasery a moderní optika*, PROMETHEUS, Brno, (1994).
- 6 MOHANALINGAM, K.; NETHAJI, M.; PUSPENDU K. D., *Journal of Molecular Structure*, 378 (1996) 177.
- 7 BOYD, R.W., *Nonlinear optics*, Academic press, USA, (2003) str. 5.
- 8 NOBUTOKI, H.; KOEZUKA, H. *J. Phys. Chem. A.*, 101, (1997) 3762.
- 9 MATULKOVÁ, I.; NĚMEC, I.; NĚMEC, P., *Československý časopis pro fyziku*, 2 (2011) 76.
- 10 PASUPATHI, G.; PHILOMINATHAN, P., *Materials Letters*, 62 (2008) 4386.
- 11 REYES, H.; RIVERA, J.M. a kol., *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (2005) 3737.
- 12 ZACCARO, J.; HARTWIG, J.; BARUCHEL, J., *Journal of Crystal Growth*, 204 (1999) 325.
- 13 VIMALAN, M.; RAJESH KUMAR, T.; TAMILSELVAN, S.; SAGAYARAJ, P.; MAHADEVAN, C. K., *Physica B: Condensed Matter*, 405 (2010) 3907.
- 14 MATULKOVÁ, I.; NĚMEC, I.; CÍSAŘOVÁ, I.; NĚMEC, P.; VANĚK, P., *Journal of Molecular Structure*, 966 (2010) 23.
- 15 FRIDRICHOVÁ, M., *Diplomová práce*, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha (2007).
- 16 KODRLOVÁ, L., *Diplomová práce*, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha (2007).
- 17 VOTRUBCOVÁ, I., *Bakalářská práce*, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha (2010).
- 18 ADANE, L.; BHARATAM, P. V., *International Journal of Quantum Chemistry*, 108 (2008) 1277.
- 19 STANTON, N. M.; HARRIS; K. D. M.; HOWIE, A. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 24 (1991) 1781.
- 20 STAMICARBON B.V., GEELEN (NL), *Process for the preparation of cyanuric acid, Původci vynálezu: DEN OTTER, M. J. A. M.; HAWINKELS, L. P. G.; SCHOUTETEN, A. P. H.* (1976) Patentový spis 3956299.
- 21 WIEDEMANN, G., *Journal für Praktische Chemie*, 43 (1848) 271.
- 22 FREEMAN, H.C.; SMITH, J.E.W.L., *Acta Crystallographica*, 20 (1966) 153.
- 23 GORNALL, A. G.; BARDAWILL, CH. J.; DAVID, M. M., *The Journal of Biological Chemistry*, 177 (1949) 751.
- 24 HADDAD, S., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 43 (1967) 1882.
- 25 HARRISON, W. T. A., *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 64 (2008) 619.
- 26 HARRISON, W. T. A., *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 64 (2008) 620.
- 27 FELDOLDI, N.; TOTTH, M. A KOL., *Carbohydrate Research*, 345 (2010) 208.
- 28 GLADII, YU.P.; TASHENOV, A.; TANIVAL, M.A.; NURATHMETOV, N.N., *J. Struct. Chem.*, 35 (1994) 159.
- 29 HADDAD, S.; GENTILE, P. S., *Inorganica Chimica Acta*, 12 (1975) 131.
- 30 COBO, J.; GARCIA, C. a kol., *Tetrahedron*, 50 (1994) 10345.
- 31 MUSTAFA, I.; LEE, S. H., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18, Tetrahedron Young Investigator Award 2010: Professor Seeberger, *Tetrahedron*, (2010) 3860.
- 32 MAI, A; ARTICO, M. a kol., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13 (2005) 2065.
- 33 MORLEY, A; KENNY, P; BURTON, B. a kol., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19 (2009) 1658.
- 34 PATEL, N.; PATEL, H., *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, (2010).
- 35 NAVARRO, J; BAREA, E.; GALINDO, M. a kol., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2436.
- 36 PON, G.; WILLETT, R; PRINCE, B. a kol., *Inorganica Chimica Acta*, 255 (1997) 325.
- 37 AKYUZ, S., *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2 (2002) 401.
- 38 CHI, Y.; CUI, F.; XU, Y.; HU, CH., *Journal of Molecular Structure*, 875 (2008) 42.
- 39 KRISCHE, M. J.; LEHN, J. a kol., *Tetrahedron*, 56 (2000) 6701.
- 40 SONG, Y.; MASSERA, CH.; VAN ALBADA, G.; MANNOTTI, A.; REEDIJK, J., *Journal of Molecular Structure*, 734 (2005) 83.
- 41 STANLEY, N.; MUTHIAH, P.T.; GEIB, S.J.; LUGER, P.; WEBER, M.; MESSERSCHMIDT, M., *Tetrahedron*, 61 (2005) 7201.
- 42 HOOFT R.W., *COLLECT*, Ninous, Delft, The Netherlands (1998).

- 43 OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W., *Methods in Enzymology*, 276, Macromolecular Crystallography Part A, Academic Press, New York, (1997) str.307.
- 44 ALTOMARE, A.; BURLA, M.C.; CAMALLI, M.; CASCARANO, G.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; POLIDORI, G.: *SIR97, J. Appl. Crystallogr.*, 27 (1994) 435.
- 45 SHELDRICK, G. M.; *SHELXL 97, Program for Refinement from Diffraction Data*, Univerzity of Gottingen, Germany (1997).
- 46 BRANDENBURG, K., *DIAMOND 3.2q*, Crystal Impact GbR. Bonn, Germany (1997).
- 47 SPEK, A. L., *J. Appl. Cryst.*, 7 (2003) 36.
- 48 PANalytical B.V., *X'Pert HighScore 2.2e* (2009).
- 49 GAUSSIAN 09, REVISION A.02, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, AND D. J. FOX, GAUSSIAN, INC., WALLINGFORD CT., (2009).
- 50 DENNINGTON II, R.; KEITH, T.; MILLAM, J.; EPPINETT, K.; HOVELL, W. L.; GILLILAND, R. *GausView*, Version 3.09., Semichem, Inc. Shawnee Mission (2003).
- 51 TARAKESHWAR, P.; MANOGARAN, S., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 362 (1996) 77.
- 52 BOCZAR, M.; KURCZAB, R.; WOJCIK, M., *Vibrational Spectroscopy*, 52 (2010) 39.
- 53 TIAN, S. X.; XU, K. Z.; HUANG, M. B.; CHEN, X. J.; YANG, J. L.; JIA, C. C., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 469 (1999) 223.
- 54 ILCZYN, M. M., *Journal of Molecular Structure*, 519 (2000) 275.
- 55 BANN, B.; MILLER, S., *Chemical Reviews*, 58 (1958) 131.
- 56 AKALIN, E.; AKYUZ, S., *Vibrational Spectroscopy*, 53 (2010) 140.
- 57 HUGHES, E. W.; YAKEL, H. L.; FREEMAN, H. C., *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 345.
- 58 MATULKOVÁ, I.; NĚMEC, I.; CÍSAŘOVÁ, I.; NĚMEC, P.; MIČKA, Z., *Journal of Molecular Structure*, 886 (2008) 103.
- 59 OMNIC 7.1, Thermo Nicolet, Corporation Madison, WI, USA.
- 60 WINFIRST 3.57, Mattson Instruments, Madison, WI, USA.

## 11. PŘÍLOHA

### Organické a anorganické kyseliny

Tabulka 1: Použité organické kyseliny

Název	Sumární vzorec	Relativní molekulová hmotnost	Teplota tání [°C]	Teplota varu [°C]	Disociační konstanty při 25°C (pK <sub>1</sub> ;pK <sub>2</sub> ;pK <sub>3</sub> )	Koncentrace roztoku kyseliny [mol dm <sup>-3</sup> ]
Kyselina šťavelová	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.03	189-191	149-160 (sublimuje)	1.23; 4.19	1
Kyselina glutarová	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132.12	95-98	200	4.31; 5.41	0.5
Kyselina L-vinná	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150.09	171-174	210 (rozkládá se)	2.98; 4.34	2
Kyselina jantarová	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118.09	185-187	235	4.16; 5.61	0.5
Kyselina malonová	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	104.06	135-136	rozkládá se	2.83; 5.69	0.5
Kyselina adipová	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146.14	152.1	337.5	4.43; 5.41	0.15

Tabulka 2: Použité anorganické kyseliny

Název	Sumární vzorec	Relativní molekulová hmotnost	Teplota tání [°C]	Teplota varu [°C]	Disociační konstanty při 25°C (pK <sub>1</sub> ;pK <sub>2</sub> ;pK <sub>3</sub> )	Koncentrace roztoku kyseliny [mol dm <sup>-3</sup> ]
Kyselina chlorovodíková	HCl	36.46	-35 (w=36%)	57 (w=36%)	-8.0	2
Kyselina sírová	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	10.4	290 (w=100%)	1.92	2
Kyselina chloristá	HClO <sub>4</sub>	100.46	-101.6	39	-10	2
Kyselina fosforečná	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98.00	213	255.3	2.16; 7.21; 12.67	2
Kyselina fosforitá	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	82.00	73.6	200 (rozkládá se)	1.8; 6.15	Použita kyselina v pevném stavu
Kyselina dusičná	HNO <sub>3</sub>	63.01	-42	83	-2	2