

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Matouš Kloda

Nové krystalické materiály pro nelineární optiku ó p íprava a studium

New crystalline materials for nonlinear optics ó preparation and study

Bakalá ská práce

Vedoucí bakalá ské práce: Doc. RNDr. Ivan N mec, Ph.D.

Praha 2012

Abstrakt

Obsahem předkládané bakalářské práce je studium nových sloučenin 2-aminopyrimidinu a aminopyrazinu s ohledem na jejich využití v nelineární optice. Primární snahou byla příprava krystalických solí či aduktů 2-aminopyrimidinu nebo aminopyrazinu s kyselinou boritou a dalšími vybranými kyselinami.

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

Abstract

The main issue of this bachelor thesis is investigation of new compounds of 2-aminopyrimidine and aminopyrazine in consideration of their potential usage in the field of nonlinear optics. The focus of this thesis was preparation of salts and cocrystals combining 2-aminopyrimidine or aminopyrazine with boric acid and other selected acids.

Prepared materials were characterised mainly by the means of vibrational spectroscopy and x-ray diffraction analysis. Prediction of nonlinear optical properties of selected molecules and interpretation of recorded vibrational spectra was based on quantum chemical calculations. Finally, measurements of second harmonic generation efficiency of selected powder samples were performed.

Klíčová slova:

Nelineární optika, druhá harmonická frekvence, vibrační spektroskopie, 2-aminopyrimidin, aminopyrazin.

Keywords:

Nonlinear optics, second harmonic generation, vibrational spectroscopy, 2-aminopyrimidine, aminopyrazine.

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

Jsem si vědom 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 31. května 2012.

.....

Matouš Kloda

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval 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	Boritany v nelineární optice	8
3.3	Vybrané organické molekuly – nositelé NLO vlastností.....	9
3.3.1	2-aminopyrimidin	10
3.3.2	Aminopyrazin.....	11
4	Cíl práce	11
5	Experimentální část.....	11
5.1	Použité metody měření	12
	IR spektroskopie.....	12
	Ramanova spektroskopie	12
	Měření SHG.....	13
	RTG difrakce na monokrystalu.....	13
	Prášková RTG difrakce.....	13
	Kvantově chemické výpočty	13
	Elementární analýza.....	13
6	Výsledky a diskuze.....	14
6.1	2-aminopyrimidin – kvantově chemické výpočty.....	14
6.2	Systémy s 2-aminopyrimidinem	17
6.2.1	Produkt 2-aminopyrimidin – kyselina boritá (1:2)	18
6.2.2	Produkt 2-aminopyrimidin – kyselina boritá (3:2)	23
6.3	Aminopyrazin – kvantově chemické výpočty.....	28
6.4	Systémy s aminopyrazinem.....	31
6.4.1	Produkt aminopyrazin – kyselina boritá (3:4)	32
6.5	Měření generování druhé harmonické frekvence.....	36
7	Závěr.....	37
8	Seznam citované literatury.....	38

2 Seznam zkratek a symbolů

SHG	Generování druhé harmonické frekvence (Second harmonic generation)
NLO	nelineární optika (non-linear optics)
KDP	dihydrogenfosforečnan draselný
AMP	2-aminopyrimidin
AZ	aminopyrazin
AMPBA12	2-aminopyrimidin-kyselina boritá (1:2)
AMPBA32	2-aminopyrimidin-kyselina boritá (3:2)
AZBA34	aminopyrazin-kyselina boritá (3:4)

Symboly použité v rovnicích

μ	dipólový moment
α	lineární polarizovatelnost
E	intenzita elektrického pole
P	polarizace
χ^i	tenzor susceptibility i-tého řádu
ω	úhlová rychlost

Symboly použité při interpretaci vibračních spekter

w	slabý (weak)
m	střední (medium)
s	silný (strong)
sh	ramínko (shoulder)
v	valenční vibrace
v_s	symetrické valenční vibrace
v_{as}	antisymetrická valenční vibrace
δ	rovinná deformační vibrace
γ	mimorovinná deformační vibrace
ρ	rocking
ω	wagging
τ	torsní vibrace

3 Úvod

3.1 Nelineární optika

Hlavní rozvoj nelineární optiky (NLO) začal až ve druhé polovině dvacátého století. Umožnil jej až objev laseru, protože nelineární optické jevy většinou nejsou při použití klasických zdrojů světla pozorovatelné. Mezi tyto jevy patří například generování součtových a rozdílových frekvencí, optické usměrňování nebo elektrooptické jevy. Pouze elektrooptické jevy (Pocklesův a Kerrův) jsou pozorovatelné i za použití klasických světelných zdrojů a byly popsány před objevením laseru. Rozvoj nelineární optiky umožňuje mimo jiné značné rozšíření dostupných frekvencí laserových zdrojů díky možnosti měnit frekvenci stávajících zdrojů.

Při průchodu světla látkou působí přítomné elektrické pole na elektronové obaly molekul a způsobuje jejich deformaci. To vede ke vzniku oscilujícího dipólového momentu, který je při malých intenzitách pole lineárně závislý na intenzitě elektrického pole podle vztahu:

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

Makroskopickou polarizaci dielektrika lze snadno zjistit vektorovým součtem dipólových momentů v jednotce objemu. Při zachování lineárního vztahu mezi intenzitou pole a dipólovým momentem vyjde pro polarizaci výraz

$$P = \chi \cdot E \quad (2)$$

V tomto případě oscilující elektrické dipóly emitují elektromagnetické záření o přesně stejné frekvenci, jako bylo záření vstupující. Při vyšších intenzitách elektrického pole (srovnatelných s intenzitou atomového elektrického pole) u některých látek přestávají vztahy (1) a (2) platit. Začíná se projevovat nelinearita a je nutné výraz (2) rozšířit o další členy na tvar:

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

Potřebné intenzity pole je většinou dosahováno pomocí pulzního laseru. Oscilující dipóly pak emitují záření, které nemá stejnou frekvenci jako záření vstupující, což vede k celé řadě efektů, mimo jiné i generování druhé harmonické frekvence (SHG). Velikost polarizace závisí jednak na aplikovaném elektrickém poli, reprezentovaném v rovnici (3) jeho intenzitou E , a

také na vlastnostech daného materiálu, což reprezentují susceptibility $\chi^{(i)}$. Nelineární optický materiál tedy musí mít tyto susceptibility nenulové. Okamžitá intenzita elektrického pole je popsána harmonickou funkcí

$$E(x,t) = e^{i(kx - \omega t)} + c. \quad (4)$$

Po matematické úpravě výrazu pro polarizaci druhého řádu získáme členy obsahující součet a rozdíl vstupních frekvencí¹. Z toho plyne, že výsledné záření bude mít frekvenci odpovídající právě tomuto součtu nebo rozdílu. V případě SHG jsou obě vstupní frekvence stejné, a tedy výsledná frekvence je rovna dvojnásobku vstupní. Dojde tedy k anihilaci dvou fotonů a vzniku třetího, jehož energie je oproti původním dvojnásobná. Rozdílová frekvence by v tomto případě byla nulová. Intenzita výstupního záření je úměrná polarizaci druhého řádu, proto podle rovnice (3) závisí kvadraticky na intenzitě vstupního pole. Pro využití v NLO jsou vhodné zejména takové látky, jejichž struktura napomáhá přesunu náboje v molekule. To znamená především ty, které obsahují delokalizované π -elektrony. Polarizovatelnosti dále napomáhá přítomnost elektronově donorové a akceptorové skupiny, vyvolávající takzvaný „push-pull“ efekt². Z těchto důvodů jsou mimořádně vhodné sloučeniny obsahující benzenový kruh nebo jeho analogy, konjugované polyeny, ale i například komplexy přechodných kovů³. Systémy s větším počtem konjugovaných dvojných vazeb s sebou ale nesou významné omezení, pokud jde o optickou propustnost. Větší množství konjugovaných dvojných vazeb často vede k absorpci světla ve viditelné oblasti, což značně omezuje možné optické využití daného materiálu a může vést k přehřívání systému. Další omezení vyplývá z krystalové struktury materiálu. Pro SHG je klíčová nenulová hodnota $\chi^{(2)}$, které lze dosáhnout pouze u krystalů bez středu symetrie⁴. U centrosymetrických krystalů je susceptibilita druhého řádu vždy nulová a dominantní NLO efekty jsou nelinearity třetího řádu, jako je generování třetí harmonické frekvence. Použití necentrosymetrických výchozích látek nezaručuje absenci středu symetrie u produktů. Účinným nástrojem v tomto případě může být schopnost výchozích látek tvořit vodíkové vazby. Právě díky nim může být preferováno necentrosymetrické uspořádání v krystalu, nicméně většinou není možné dopředu přesně předpovědět vlastnosti a strukturu produktu.

Pro praktické využití je klíčové, aby mezi vstupním a výstupním zářením došlo ke konstruktivní interferenci, aby bylo výsledné záření dále zesíleno¹. To nastává v případě, že je index lomu daného materiálu pro vstupní i výstupní záření stejný. Obecně ale index lomu

závisí na frekvenci záření, takže se konstruktivní interference dosahuje obtížně. Lze toho dosáhnout u látek vykazujících dvojlom vhodným natočením krystalu⁵. V tom případě index lomu mimořádného paprsku závisí na směru řádného a při vhodném nastavení tedy může dojít k jejich sfázování. Jiná možnost je využít silnou závislost dvojlomu některých látek na teplotě a dosáhnout tak vhodných podmínek nastavením teploty. Nevýhoda tohoto postupu je nutnost udržovat teplotu neustále konstantní protože její změna by vedla ke zrušení fázového synchronismu. Pro počáteční zjišťování a měření SHG se využívají práškové vzorky, kde je orientace krystalitů náhodná. Díky tomu jsou vždy některé ve vhodné orientaci pro SHG a lze tak tyto vlastnosti měřit.

I přes poměrně vysoké nároky na chemické a fyzikální vlastnosti lze najít celou řadu organických i anorganických materiálů vykazujících nelineární optické vlastnosti⁵. Mezi vůbec první materiály, u nichž byly pozorovány tyto jevy, patří anorganické soli, jako například KH_2PO_4 , LiNbO_3 nebo dále popsané boritany. Anorganické materiály se vyznačují velkou mechanickou odolností a dobrou propustností záření až do UV oblasti. Na druhou stranu ale mívají nižší NLO koeficienty a omezený dvojlom. Organické materiály naproti tomu většinou mívají větší susceptibilitu druhého řádu díky lepší schopnosti přesunu náboje přes konjugované π -vazby. Další výhodou je možnost poměrně snadného ladění vlastností úpravou výchozích molekul. Nevýhodou je, že organické látky s dobrou polarizovatelností mívají často i vysoký dipólový moment, což vede k centrosymetrickému uspořádání v krystalu. Řešení nabízí kombinace organických a anorganických stavebních prvků. Takové látky kombinují velmi dobré NLO vlastnosti organických částí s chemickou stálostí a mechanickou odolností anorganických. Použití výchozích látek schopných tvořit vodíkové vazby dále zvyšuje pravděpodobnost vzniku nacentrosymetrických struktur.

3.2 Boritany v nelineární optice

Boritánům je věnována značná pozornost už od počátku výzkumu NLO vlastností. Některé, jako například $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, LiB_3O_5 a BiB_3O_6 dnes dokonce patří mezi v praxi nejrozšířenější NLO materiály. Anionty odvozené od kyseliny borité vykazují celou řadu velmi vhodných vlastností. Díky delokalizovaným π -elektronům jsou snadno polarizovatelné, a zároveň poměrně velký rozdíl elektronegativit mezi borem a kyslíkem vede k velkému rozdílu orbitalových energií. Proto jsou boritany většinou transparentní až do ultrafialové oblasti (až

160 nm), což z nich činí ideální materiály pro zdroje UV laserů. Zároveň jsou mechanicky i tepelně odolné⁶.

Boritanových aniontů existuje celá řada. Lze je rozdělit do dvou skupin: planární, odvozené od H_3BO_3 (BO_3^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$) a tetraedrické (BO_4^{5-} , $\text{B}_2\text{O}_7^{8-}$), případně složitější anionty vzniklé jejich kombinací. Planární anionty jsou díky konjugovaným π -vazbám snáze polarizovatelné, na druhou stranu ale absorbují při relativně vyšších vlnových délkách (190 – 200 nm). Velká nevýhoda planárních aniontů spočívá v tom, že mají velmi malou nebo nulovou složku SHG koeficientů ve směru osy z, což s sebou nese problémy při dosahování fázového synchronismu⁷. Tomu lze předejít kombinací planárních a tetragonálních struktur v rámci složitějších aniontů, jako je tomu například u LBO, kde základní aniontovou skupinu tvoří iont $\text{B}_3\text{O}_7^{5-}$ kombinující jeden tetraedr a dva trojúhelníky propojené přes můstkové atomy kyslíku⁸.

Mezi nejpoužívanější NLO materiály patří β - BaB_2O_4 ⁹. Kromě této modifikace existuje ještě vysokoteplotní α - BaB_2O_4 , která je ale centrosymetrická a tedy nepoužitelná pro SHG. Teplota přechodu mezi těmito modifikacemi je 925 °C. Základní aniontovou skupinu tvoří cyklický planární iont $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, proto jsou krystaly z hlediska NLO koeficientů silně anizotropní a mají nulovou komponentu ve směru osy z, což vede k omezením při dosahování fázového synchronismu¹⁰. Naproti tomu LiB_3O_5 obsahuje i tetraedrický strukturální motiv, což umožňuje snadnější dosažení fázového synchronismu. Na druhou stranu má celkově nižší SHG koeficienty než BBO a vykazuje menší dvojlom, což omezuje rozsah frekvencí, pro které je dosažitelný fázový synchronismus. Další boritan využívaný jako NLO materiál je BiB_3O_6 . Existuje ve čtyřech krystalových modifikacích, z nichž dvě jsou necentrosymetrické a jsou dále diskutovány z hlediska NLO vlastností. Modifikace α má vyšší efektivní SHG koeficient než BBO a lepší vlastnosti z hlediska fázového synchronismu¹¹. Modifikace δ má srovnatelné NLO vlastnosti a je velmi vhodná k dopování lanthanoidy a tvorbě krystalů pro self-doubing lasery, ale její příprava vyžaduje vyšší teplotu a tlak¹².

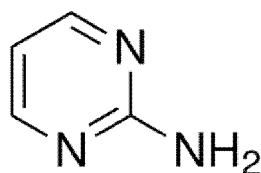
3.3 Vybrané organické molekuly – nositelé NLO vlastností

K přípravě potenciálních NLO materiálů byly v rámci této práce použity heterocyklické aromatické sloučeniny, konkrétně 2-aminopyrimidin a aminopyrazin. Obě látky obsahují systém konjugovaných π -vazeb, což umožňuje dobrou polarizovatelnost molekul. Zároveň

jsou schopny protonizace a mohou tvořit vodíkové vazby, což z nich činí vhodné výchozí látky pro tvorbu solí a kokrystalů. Sloučeniny 2-aminopyrimidinu byly už z hlediska NLO zkoumány v rámci různých prací^{13,14} na katedře anorganické chemie PŘF UK. Bylo zjištěno, že druhou harmonickou frekvenci generují hydrogenvínan 2-aminopyrimidinia(1+), vínan bis(2-aminopyrimidinia(1+)), hydrogenmalát 2-aminopyrimidinia(1+)¹³ a hydrogenfosforitan 2-aminopyrimidinia(1+)¹⁴. U organických solí dosahovala účinnost generování druhé harmonické frekvence nejvýše 20% hodnoty naměřené pro KDP, v případě hydrogenfosforitanu s ní byla srovnatelná.

3.3.1 2-aminopyrimidin

2-aminopyrimidin je aromatická dusíkatá báze dobře rozpustná ve vodě. Je schopen protonizace na obou atomech dusíku v kruhu, NH₂ skupina se neprotonizuje. Dokáže dobře tvořit vodíkové vazby a koordinační sloučeniny.

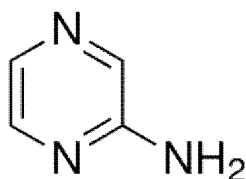


Obrázek 1: 2-aminopyrimidin

Jeho deriváty, mimo jiné díky své podobnosti s bázemi obsaženými v DNA, často využívány při syntéze biomolekul¹⁵. Mezi konkrétní využití sloučenin na bázi 2-aminopyrimidinu patří syntéza inhibitorů enzymu PI3K beta využitelných při léčbě trombózy a určitých druhů rakoviny¹⁶ nebo příprava účinných fungicidů¹⁷. Velká pozornost je 2-aminopyrimidinu a příbuzným látkám věnována na poli koordinační chemie. Díky přítomnosti dusíkových atomů se může koordinovat mnoha různými způsoby. V neprotonované formě se koordinuje oběma atomy dusíku v kruhu a tvoří polymery. Protonizace jednoho dusíku oslabuje koordinační schopnost druhého a může nastat i koordinace pomocí celého konjugovaného systému π -vazeb¹⁸. Díky schopnosti 2-aminopyrimidinu dobře přenášet elektrony přes konjugovaný π systém mohou mít jeho komplexy antiferomagnetické vlastnosti. S přechodnými kovy tvoří koordinační polymery, u některých se vyskytuje fotoluminiscence¹⁹.

3.3.2 Aminopyrazin

Aminopyrazin je strukturně velmi podobný aminopyrimidinu, z čehož plynou i jeho velmi podobné vlastnosti a využití.



Obrázek 2: aminopyrazin

Díky podobnosti s biomolekulou coelenteraminem jsou deriváty aminopyrazinu využitelné coby antioxidanty²⁰. Aminopyrazin a příbuzné látky mají podobně jako 2-aminopyrimidin široké možnosti koordinace, proto jsou využívány při syntéze koordinačních polymerů s přechodnými kovy. Opět se může koordinovat buď monodentátně na jeden atom dusíku, nebo jako bidentátní můstek přes oba atomy. Tvoří koordinační řetězce nebo 2D polymery například s mědí²¹ a stříbrem, které mohou rovněž vykazovat fotoluminiscenci²² a antiferomagnetické vlastnosti. Samotný aminopyrazin i jeho komplexy mají antikoroziční účinky^{23,24}. Další deriváty slouží jako fluorescenční barviva²⁵.

4 Cíl práce

Cílem této práce bylo prozkoumat a popsat nové sloučeniny 2-aminopyrimidinu a aminopyrazinu s ohledem na jejich možné využití v nelineární optice. Primárním cílem bylo připravit soli nebo adukty těchto sloučenin s kyselinou boritou. V případě 2-aminopyrimidinu byly v rámci doplnění dosavadních poznatků zkoumány ještě sloučeniny s jiným planárním aniontem, kyselinou mravenčí. V případě aminopyrazinu byl také zahájen systematický výzkum jeho sloučenin s běžnými anorganickými oxokyselinami. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí vibrační spektroskopie, práškové RTG difrakce a monokrystalové rentgenostrukturní analýzy. U vybraných materiálů bylo měřeno generování druhé harmonické frekvence.

5 Experimentální část

Krystalizační roztoky výchozích látek byly připravovány ve stechiometrických poměrech odvozených z možností tvorby potenciálních iontů. V případě získaných sloučenin byly tyto

poměry dále upravovány s ohledem na kvalitu a fázovou čistotu získaných materiálů (viz. tabulky 1 a 2). Navážka pevné báze byla rozpuštěna v odpovídajícím množství roztoku kyseliny. Byly použity kyseliny o koncentraci 2 mol/l, s výjimkou kyseliny borité, u té byla koncentrace z důvodu omezené rozpustnosti 0,5 mol/l. Obě použité báze jsou dobře rozpustné, směsi nebylo nutné dál zahřívát nebo ředit.

Vzorky byly ponechány ke krystalizaci za laboratorní teploty. Po započítí krystalizace byly vzorky zataženy parafilmem s několika otvory za účelem získání kvalitnějšího krystalického materiálu.

Výsledné produkty byly nejprve charakterizovány pomocí IR spektroskopie. Vzorky byly dále analyzovány práškovou rentgenografií, Ramanovou spektroskopií a vhodné krystalické materiály byly charakterizovány monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou. U vybraných materiálů proběhlo měření SHG na práškových vzorcích o definované velikosti částic.

5.1 Použité metody měření

IR spektroskopie

Měření FTIR spekter probíhalo na spektrometru Nicolet 6700. Pro první charakterizaci byla použita technika DRIFTS při zředění vzorku bromidem draselným zhruba v poměru 1:20. Pro interpretaci a konečnou charakterizaci byly vzorky měřeny v nujolové a fluorolubové suspenzi.

Základní parametry měření:

Rozlišení 4 cm⁻¹

Happ-Genzelova apodizace

Vlnočtový rozsah 400-4000cm⁻¹

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena pro práškové vzorky a vodné roztoky bazí pomocí Ramanského modulu Nexus Nicolet připojeného ke spektrometru Nicolet 6700.

Základní parametry měření:

Rozlišení 4cm⁻¹

Happ-Genzelova apodizace

Vlnočtový rozsah 100-3700cm⁻¹

Excitační laser Nd:YVO₄ (λ = 1064 nm)

Měření SHG

Práškový vzorek o definované velikosti krystalitů (25-150 μm) byl umístěn na optické lavici ve skleněné kyvetě. Byl ozařován femtosekundovým Ti-safírovým laserem Spectra Physics Mai Tai ($\lambda = 800 \text{ nm}$, puls 160 fs, opakovací frekvence 82 MHz, výkon 960mW). SHG signál byl měřen jako zpětně rozptýlené záření o vlnové délce 400nm.

Intenzita SHG signálu byla měřena diodovým detektorem (InstaSpecII, Oriel; integrační doba 20s). 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 COLLECT²⁶ a DENZO²⁷. Pro řešení struktur byly použity programy SIR97²⁸ a SHELXL97²⁹.

Získané CIF soubory jsou k dispozici na webové stránce

<http://web.natur.cuni.cz/~agnemec/struktury/>

Prášková RTG difrakce

Práškové difraktogramy byly měřeny na difraktometru 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 DIAMOND³⁰, Platon³¹ a X'Pert HighScore³².

Kvantově chemické výpočty

Teoretické hodnoty vibračních frekvencí a hodnoty polarizability a hyperpolarizibility 2-aminopyrimidinu a aminopyrazinu byly vypočteny programem Gaussian 09W³³ po optimalizaci geometrie. Vibrační módy byly zobrazeny a interpretovány pomocí programu Gaus View5.0³⁴. Výpočty byly provedeny DFT closed-shell restricted B3LYP metodou s bází 6-311G(d,p). Byla použita „tight“ kritéria pro konvergenci výpočtu.

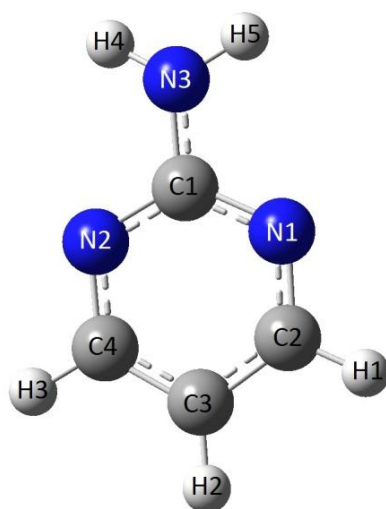
Elementární analýza

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 a diskuze

6.1 2-aminopyrimidin – kvantově chemické výpočty

Pomocí kvantově chemických výpočtů byla zjištěna optimální geometrie izolované molekuly ve vakuu. Optimalizovaná molekula má energii -319,78 Hartree a přísluší bodové grupě C_s . Hodnoty vazebných délek a úhlů pro optimalizovanou molekulu jsou uvedeny v tabulce 1.



Obrázek 3: Optimalizovaná molekula 2-aminopyrimidinu

Dalším výpočtem byly zjištěny vlnočty vibrací optimalizované molekuly a jejich intenzity v infračerveném a Ramanově spektru. Dále byl vypočten dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita optimalizované molekuly 2-aminopyrimidinu. Získané hodnoty fyzikálních veličin jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1: Vypočtené vazebné délky a úhly v molekule 2-aminopyrimidinu

Skupina	Vazebná délka (Å)	Skupina	Vazebný úhel (°)
C1-N1	1,347	N3-C1-N1	116,8
N1-C2	1,330	N2-C1-N1	126,4
C2-C3	1,392	C1-N1-C2	115,8
C1-N3	1,361	N1-C2-C3	123,1
N3-H4	1,01	C2-C3-C4	115,8
C2-H1	1,09		
C3-H2	1,08		

Tabulka 2: Vypočtený dipólmoment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro 2-aminopyrimidin.

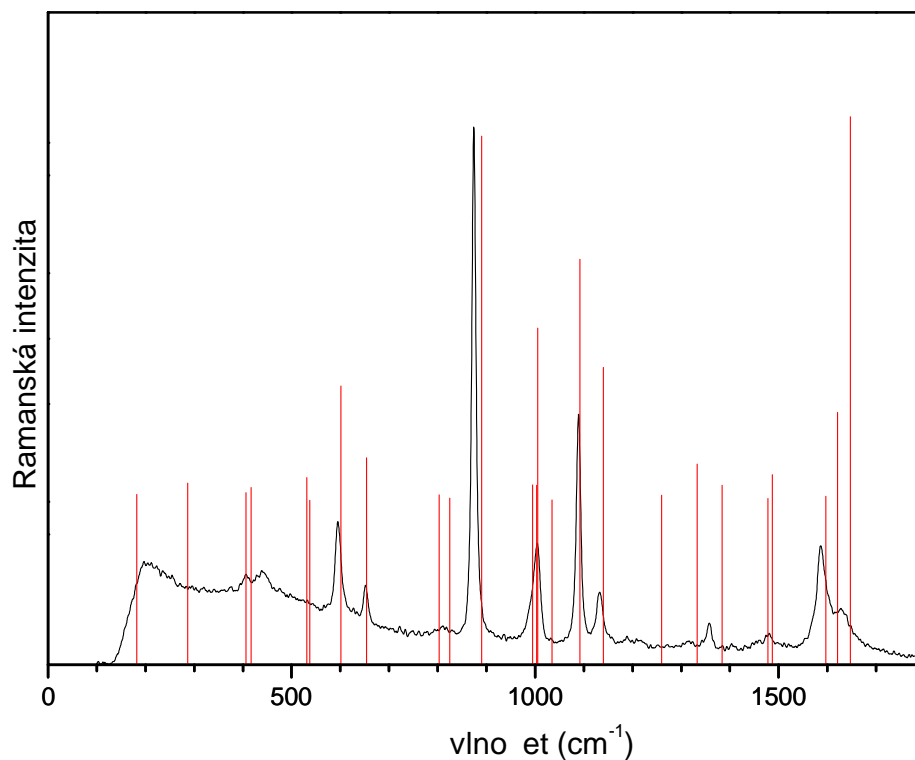
Složky dipólmomentu (a. u.)	μ_x	μ_y	μ_z
	0,204419	-0,00978031	$-4,11 \cdot 10^{-15}$
Celkový dipólmoment $\mu = 0,5205$ Debye			
Složky polarizibility (e. s. u.)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$4,31 \cdot 10^{-24}$	$8,61 \cdot 10^{-27}$	$1,28 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$2,54 \cdot 10^{-37}$	$6,54 \cdot 10^{-37}$	$9,53 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (e. s. u.)	β_{xxx}	β_{xxv}	β_{xvv}
	$2,22 \cdot 10^{-32}$	$-8,15 \cdot 10^{-32}$	$1,76 \cdot 10^{-31}$
	β_{vvv}	β_{xxz}	β_{xvz}
	$-2,40 \cdot 10^{-30}$	$-7,70 \cdot 10^{-43}$	$5,85 \cdot 10^{-44}$
	β_{vyz}	β_{xzz}	β_{yzz}
	$1,44 \cdot 10^{-43}$	$4,36 \cdot 10^{-32}$	$7,94 \cdot 10^{-32}$
	β_{zzz}	celková hyperpolarizibilita	
	$5,24 \cdot 10^{-43}$	$_{tot} = 2,41 \cdot 10^{-30}$	

Získaná hodnota celkové hyperpolarizibility odpovídá zhruba trojnásobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G; $_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31}$ e.s.u.), což poukazuje na velmi dobré možnosti využití 2-aminopyrimidinu v oblasti nelineární optiky.

Vlnočty vypočtených vibrací pro 2-aminopyrimidin, jejich symetrie, relativní intenzita v infračerveném a Ramanském spektru a interpretace jsou uvedeny v tabulce 3. Srovnání vypočtených vibrací s naměřeným Ramanským spektrem vodného roztoku 2-aminopyrimidinu je uvedeno na obrázku 4.

Tabulka 3: Teoretické vibrace pro 2-aminopyrimidin

vlno et vibrace	symetrie	relativní intenzita IR/RA	interpretace
182	A'	1/0	RG, NCN
287	A'	49/1	NH ₂
406	A''	2/0	NCN
417	A''	0/1	RG
531	A''	0/1	NH ₂
537	A'	0/0	CH, RG
601	A'	0/4	RG
654	A''	1/2	RG
803	A'	4/0	CH
825	A'	5/0	RG
890	A'	0/13	RG, CN, RG
995	A'	0/1	CH
1003	A''	0/1	CH
1005	A'	1/6	RG
1035	A''	0/0	NH ₂ , CH, RG
1092	A'	0/9	CH, RG, RG
1140	A''	0/5	CH, NH ₂
1260	A''	3/0	RG, RG, NH ₂ , CH
1333	A''	1/1	CH, NH ₂ , NCN
1384	A'	1/1	CH, RG, RG, CN
1478	A''	0/0	CH, RG, NCN, NH ₂
1487	A'	37/1	CN, NH ₂ , CH, RG
1597	A''	20/0	CH, RG, NH ₂ , RG
1621	A'	1/3	NH ₂ , RG, CN, CH
1647	A'	100/14	NH ₂ , CH, RG, CN
3140	A'	3/100	CH
3141	A''	6/50	CH
3208	A'	1/92	CH
3611	A'	13/92	_s NH ₂
3742	A''	9/35	_{as} NH ₂



Obrázek 4: Srovnání teoretických hodnot vlnových čísel (svislé čáry) a naměřeného RA spektra vodného roztoku 2-aminopyrimidinu

Z obrázku 4 je patrné, že teoretické hodnoty vlnových čísel vibrací velmi dobře odpovídají pásům v naměřeném spektru vodného roztoku 2-aminopyrimidinu. Lze tedy použít výpočet považovat za správný a lze tyto teoretické vlnové čísla vibrací využít k interpretaci vibračních spekter dále popsaných látek.

6.2 Systémy s 2-aminopyrimidinem

Byly studovány systémy založené na 2-aminopyrimidinu a kyselině borité a mravenčí. Při reakci s kyselinou mravenčí docházelo u všech poměrů k rekrystalizaci 2-aminopyrimidinu. V systémech s kyselinou boritou vznikaly dvě nové, dobře definované krystalické látky, **AMPBA12** a **AMPBA32**. Studované poměry výchozích látek a vznikající produkty shrnuje tabulka 4.

Tabulka 4: Krystalizační poměry s 2-aminopyrimidinem

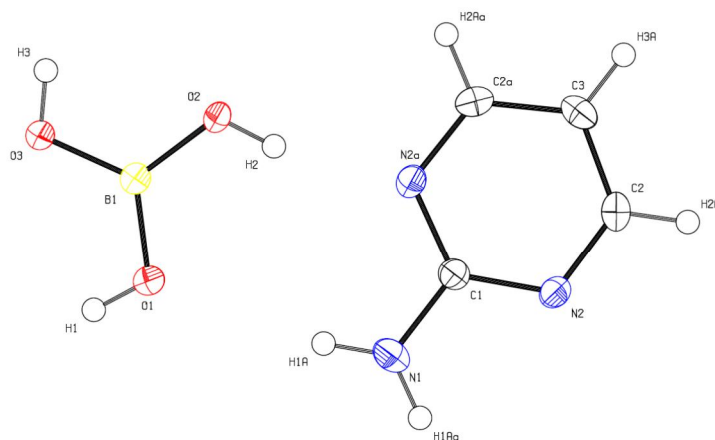
kyselina	poměr AMP: kyselina	vznikající látky
HCOOH	1:3	AMP
	1:2	AMP
	1:1	AMP
	2:1	AMP
	3:1	AMP
H ₃ BO ₃	1:3	H ₃ BO ₃ , AMPBA12
	2:5	AMPBA12 , H ₃ BO ₃
	1:2	AMPBA32 , AMPBA12
	1:1	AMPBA32 , AMPBA12
	3:2	AMPBA32
	3:1	AMPBA32 , AMP

6.2.1 Produkt 2-aminopyrimidin – kyselina boritá (1:2)

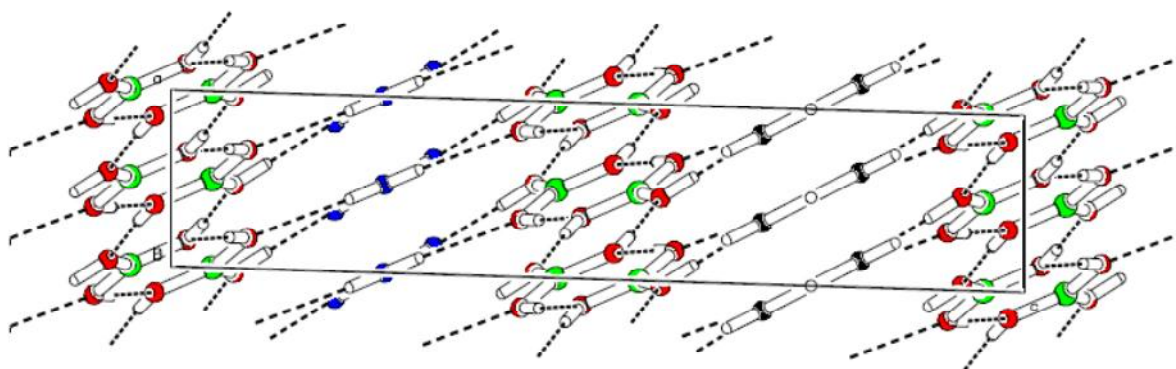
Tento produkt (dále označován **AMPBA12**) poměrně neochotně krystalizuje, vzniká až při silném nadbytku kyseliny. Krystaly produktu bylo nutné mechanicky oddělit od krystalků kyseliny borité. Po promytí ethanolem a částečném rozpuštění kyseliny borité bylo díky rozdílné morfologii krystalů možné snadno mechanicky oddělit krystaly produktu a získat jej v dobré čistotě. Produkt byl nejprve charakterizován pomocí práškové RTG difrakce, infračervené a Ramanovy spektroskopie a jeho spektra byla následně interpretována.

Na základě monokrystalové rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že v produktu **AMPBA12** je obsažen 2-aminopyrimidin a kyselina boritá v poměru 1:2. Produkt krystalizuje v jednodlonné prostorové grupě C2/c ($a=3.7634(2)$ Å $b=13.8978(7)$ Å $c=18.2041(8)$ Å $\beta=91.757(2)^\circ$ $V=951.68(8)$ Å³ $Z=4$). Významný strukturní motiv v krystalu jsou řetězce molekul kyseliny borité spojených pomocí vodíkových vazeb typu O-H...O. Tyto řetězce jsou mezi sebou propojeny přes molekuly 2-aminopyrimidinu pomocí vodíkových vazeb typu O-H...N a N-H...O. Každá molekula 2-aminopyrimidinu se váže ke dvěma molekulám kyseliny

borité z různých řetězců. Nezávislá část ve struktuře je zobrazena na obrázku 5, uspořádání molekul v krystalu je na obrázku 6.



Obrázek 5: Nezávislá část ve struktuře **AMPBA12**



Obrázek 6: Uspořádání molekul v krystalu **AMPBA12** (pohled podle osy b)

Vazebné délky a úhly v molekule 2-aminopyrimidinu obsažené ve struktuře **AMPBA12** byly srovnány s hodnotami vypočtenými pro izolovanou molekulu ve vakuu (viz kapitola 6.1, tabulka 1). Je zde použito stejné číslování atomů jako v kapitole 6.1, tedy podle obrázku 3. Srovnání popisuje tabulka 5.

Tabulka 5: Srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů pro AMP a změřených v krystalu **AMPBA12**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Vypo tená	Zm ená		Vypo tený	Zm ený
C1-N1	1,347	1,346(1)	N3-C1-N1	116,8	117,6(1)
N1-C2	1,330	1,331(1)	N2-C1-N1	126,4	124,7(1)
C2-C3	1,392	1,380(1)	C1-N1-C2	115,8	116,8(1)
C1-N3	1,361	1,344(2)	N1-C2-C3	123,1	122,7(1)
N3-H4	1,01	0,90(2)	C2-C3-C4	115,8	116,3(1)
C2-H1	1,09	0,950			
C3-H2	1,08	0,950			

Jak je vidět z tabulky 5, geometrie molekuly 2-aminopyrimidinu ve struktuře **AMPBA12** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,017 Å pro vazbu C1-N3. Největší rozdíl v úhlu je 1,7° pro úhel N2-C1-N1.

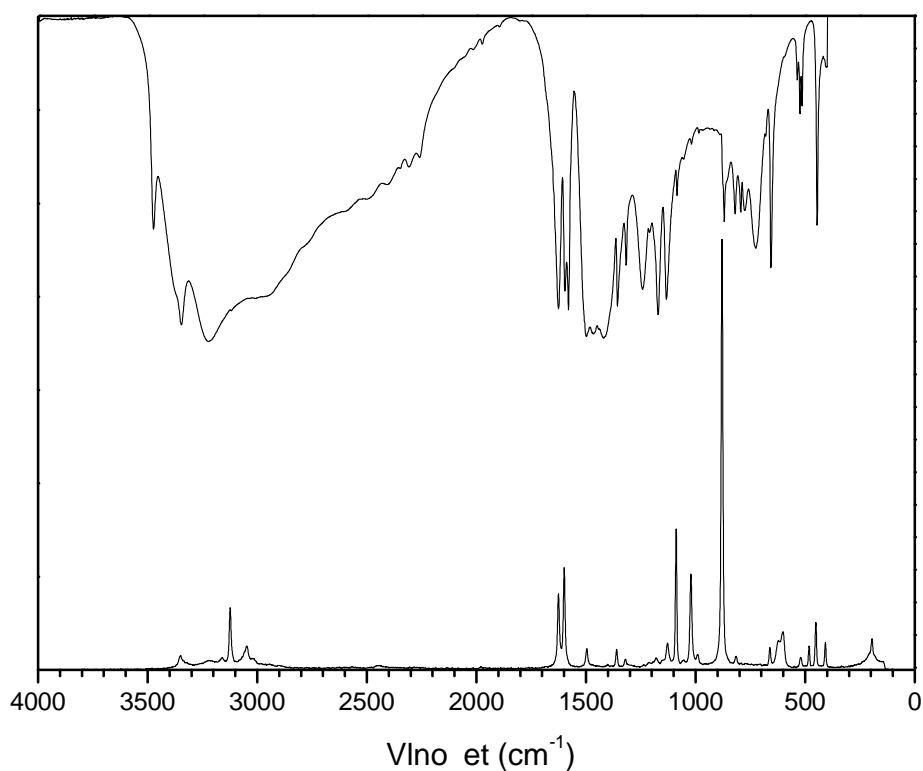
Metoda práškové RTG difrakce byla využita k ověření fázové čistoty produktu a jako komplementární metoda k vibrační spektroskopii. Výsledky měření popisuje tabulka 6.

Tabulka 6: Popis práškové RTG difrakce pro **AMPBA12**

poloha (2)	mezirovinná vzdálenost <i>d</i>	relativní intenzita	poloha (2)	mezirovinná vzdálenost <i>d</i>	relativní intenzita
9,72	9,10	1	29,68	3,00	1
12,85	6,89	15	30,37	2,94	14
13,74	6,45	2	30,45	2,93	17
16,04	5,52	2	31,53	2,84	1
16,11	5,50	3	31,87	2,81	2
19,40	4,57	13	32,26	2,78	3
24,17	3,68	10	33,24	2,70	1
24,41	3,64	6	35,61	2,52	1
24,49	3,63	7	36,74	2,45	1
24,85	3,58	2	38,91	2,31	1
25,71	3,47	9	39,28	2,29	1
26,50	3,36	2	39,91	2,26	1
27,68	3,22	100	41,74	2,16	3
28,12	3,17	4	42,42	2,13	1
28,86	3,09	2	44,35	2,04	1
29,30	3,05	2	50,80	1,80	9

Další charakterizace tohoto materiálu proběhla na základě jeho vibračních spekter. Byla změřena infračervená i Ramanova spektra pro **AMPBA12** (viz obrázek 7). Ze spekter byly následně odečteny vibrační pásy a byly jim přiřazeny jednotlivé vibrační módy přítomných molekul. Výpis pásů a jejich interpretaci popisuje tabulka 7. K interpretaci vibrací 2-

aminopyrimidinu byl použit teoretický výpočet (tabulka 3), interpretace vibrací kyseliny borité vychází ze studia vibračních spekter aduktu kyseliny borité a melaminu³⁵.



Obrázek 7: IR a RA spektra **AMPBA12**

Tabulka 7: Popis a interpretace IR a RA spektra pro AMPBA12

IR (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	interpretace
	195 w	γ RG, γ NCN
406 w	408 w	δ NCN
446 m	451 w	γ RG
	482 w	δ OBO
515 w		τ NH ₂
524 w	520 w	γ CH, γ RG
537 w		δ OBO
	601 w	δ RG
	623 w	δ RG
658 m	661 w	δ RG, δ BO ₃
726 m		γ OH
777 m		γ OH
794 m		γ CH
821 m	816 w	γ RG
870 m		v BO, v RG, v CN, δ RG
877 sh	879 s	
	990 w	γ CH
	1022 m	δ RG
1087 m	1089 m	δ CH, v RG, δ RG
1135 m	1128 w	δ CH, v RG, δ RG
1174 s	1180 w	δ CH, ρ NH ₂
1244 m		v RG, δ RG, ρ NH ₂ , δ CH
1319 m	1319 w	δ CH, ρ NH ₂ , δ NCN
1359 m	1360 w	δ CH, δ RG, v RG, v CN
1421 s		v BO
1468 s		δ CH, v RG, δ NCN, ρ NH ₂
1501 s	1496 w	v BO, v CN, δ NH ₂ , δ CH, δ RG
1582 s		δ CH, v RG, ρ NH ₂ , δ RG
1599 m	1600 m	δ NH ₂ , v RG, v CN, δ CH
1629 s	1626 m	δ NH ₂ , δ CH, v RG, v CN
2960		v OH, v NH
	3047 w	v CH
	3124 m	v CH
3228 s		v OH, v NH
3351 s		v OH, v NH
3479 m		v OH, v NH

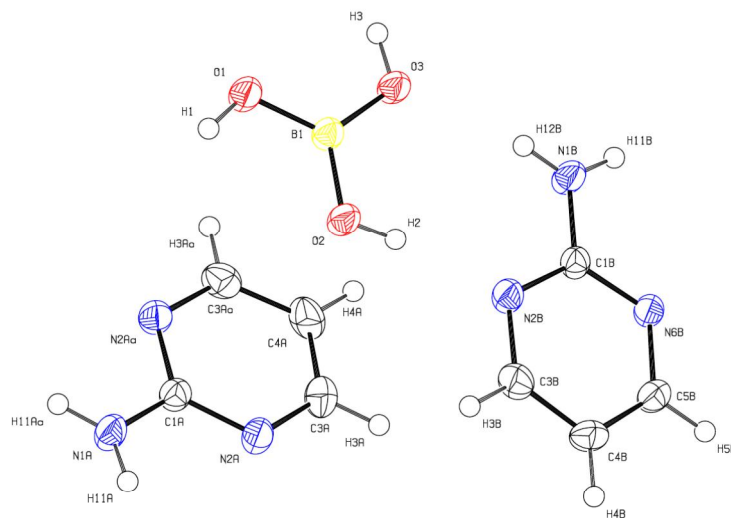
Poznámka: Vibrace pyrimidinového kruhu jsou označeny zkratkou RG.

V tomto případě se podařilo pomocí anorganické kyseliny eliminovat vzájemnou interakci molekul 2-aminopyrimidinu která by vedla k tvorbě centrosymetrických dvojic, nicméně výsledný produkt přesto má střed symetrie a tedy u něj nemůže docházet ke generování druhé harmonické frekvence.

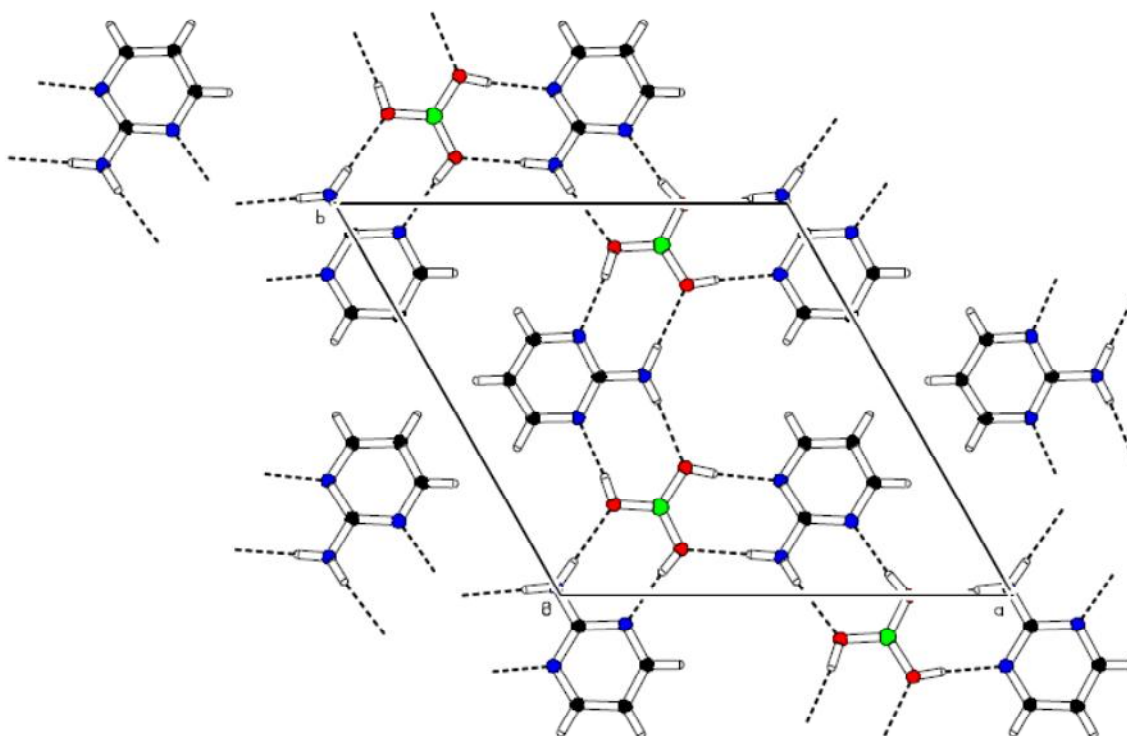
6.2.2 Produkt 2-aminopyrimidin – kyselina boritá (3:2)

Tento produkt (dále označovaný **AMPBA32**) velice ochotně krystalizuje z většiny poměrů. Vznikají velké, dobře vyvinuté krystaly. Produkt byl nejprve charakterizován pomocí vibrační spektroskopie a jeho spektra byla interpretována. K charakterizaci produktu byla využita i prášková RTG difrakce.

Na základě monokrystalové rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že v produktu **AMPBA32** je obsažen 2-aminopyrimidin a kyselina boritá v poměru 3:2. Produkt krystalizuje v trigonální prostorové grupě $P3_1$ ($a=13.1635(3)$ Å $c=9.9295(3)$ Å $V=1490.05(7)$ Å³ $Z=3$). Krystal tvoří nezávislé vrstvy, ve kterých se vždy jedna molekula kyseliny borité váže ke třem molekulám 2-aminopyrimidinu pomocí vodíkových vazeb typu N-H...O a O-H...N.



Obrázek 8: Nezávislá část ve struktuře **AMPBA32**



Obrázek 9: Uspořádání molekul v krystalu **AMPBA32** (jedna vrstva, pohled podle osy c)

Vazebné délky a úhly v molekule 2-aminopyrimidinu obsažené ve struktuře **AMPBA32** byly srovnány s hodnotami vypočtenými pro izolovanou molekulu ve vakuu (viz kapitola 6.1, tabulka 1). Je zde použito stejné číslování atomů jako v kapitole 6.1, tedy podle obrázku 3.

Tabulka 8: Srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů pro AMP a změřených v krystalu **AMPBA32**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Vypo tená	Zm ená		Vypo tený	Zm ený
C1-N1	1,347	1,352 (2) – 1,355(2)	N3-C1-N1	116,8	117,7(1) – 118,0(2)
N1-C2	1,330	1,329(2)	N2-C1-N1	126,4	123,9(1) – 124,4
C2-C3	1,392	1,377(2) – 1,382(2)	C1-N1-C2	115,8	116,6(1) – 116,8(1)
C1-N3	1,361	1,329(2) – 1,333 (2)	N1-C2-C3	123,1	123,3(2)
N3-H4	1,01	0,86(2) – 0,90(2)	C2-C3-C4	115,8	115,8(1) – 115,9(1)
C2-H1	1,09	0,950			
C3-H2	1,08	0,950			

Jak je vidět z tabulky 5, geometrie molekuly 2-aminopyrimidinu ve struktuře **AMPBA32** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,032 Å pro vazbu C1-N3. Největší rozdíl v úhlu je

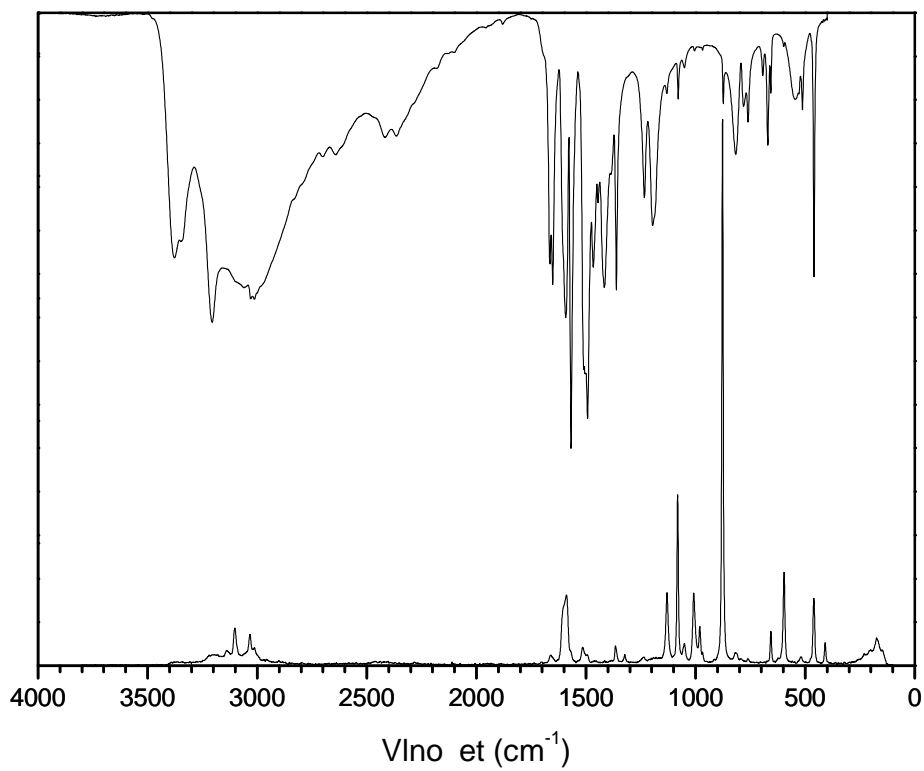
2,5° pro úhel N2-C1-N1. Uvedené rozmezí délek nebo úhlů zahrnuje dvě strukturně neekvivalentní molekuly 2-aminopyrimidinu, které jsou přítomny v nezávislé části krystalové struktury.

Čistota produktu byla ověřena pomocí metody práškové RTG difrakce, která zároveň posloužila jako komplementární metoda charakterizace k vibrační spektroskopii. Výsledky jsou popsány v tabulce 10.

Tabulka 9: Popis práškové RTG difrakce pro **AMPBA32**

poloha ($^{\circ}2\theta$)	mezirovinná vzdálenost d (Å)	relativní intenzita (%)	poloha ($^{\circ}2\theta$)	mezirovinná vzdálenost d (Å)	relativní intenzita (%)
11,79	7,51	1	29,81	3,00	3
13,53	6,55	4	30,83	2,90	1
15,60	5,68	1	32,43	2,76	1
16,12	5,50	4	33,79	2,65	1
17,91	4,95	2	35,41	2,53	2
19,27	4,61	5	36,42	2,47	1
20,66	4,30	1	38,12	2,36	1
22,18	4,01	6	38,70	2,33	1
23,57	3,78	2	39,05	2,31	1
23,91	3,72	2	45,56	1,99	2
25,42	3,50	2	47,65	1,91	1
26,51	3,36	100	54,36	1,69	1
27,64	3,23	28	55,02	1,67	2
28,21	3,16	2	56,23	1,63	1
28,50	3,13	2			

Další charakterizace tohoto materiálu proběhla na základě jeho vibračních spekter. Byla změřena infračervená i Ramanova spektra pro **AMPBA32** (viz obrázek 10). Ze spekter byly následně odečteny vibrační pásy a byly jim přiřazeny jednotlivé vibrační módy přítomných molekul. Výpis pásů a jejich interpretaci popisuje tabulka 9. K interpretaci vibrací 2-aminopyrimidinu byl použit teoretický výpočet (tabulka 3), interpretace vibrací kyseliny borité vychází ze studia vibračních spekter aduktu kyseliny borité a melaminu³⁵.



Obrázek 10: IR a RA spektrum **AMPBA32**

Tabulka 10: Popis a interpretace IR a RA spektra pro **AMPBA32**

IR (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	interpretace
	174 w	γ RG, γ CN
	409 w	δ NCN
460 m	460 w	γ RG
513 w	518 w	τ NH ₂
546 w		δ OBO, γ CH, γ RG
	597 w	δ RG
657 w	657 w	δ RG, δ BO ₃
670 w		δ BO ₃ , δ RG
693 w		?
760 w		γ OH
779 w		γ CH
817 w	818 w	γ RG
874 w	877 s	ν BO, ν RG, ν CN, δ RG
	981 w	γ CH
	1008 w	γ CH, δ RG
1050 w	1050 w	ρ NH ₂ , δ CH, ν RG
1080 w	1081 m	δ CH, ν RG, δ RG
1131 w	1131 w	δ CH, ρ NH ₂
1185 sh		?
1196 m		δ BOH
1233 m		ν RG, δ RG, ρ NH ₂ , δ CH
1362 m	1365 w	δ CH, ρ NH ₂ , δ NCN
1416 m		ν BO
1446 w		?
1467 m		δ CH, ν RG, δ NCN, ρ NH ₂
1493 s		ν CN, δ NH ₂ , δ CH, δ RG
1568 s		δ CH, ν RG, ρ NH ₂ , δ RG
1592 m	1589 w	δ CH, ν RG, ρ NH ₂ , δ RG
1652 m		δ NH ₂ , ν RG, ν CN, δ CH
1664 m		δ NH ₂ , δ CH, ν RG, ν CN
2364 w		?
2418 w		?
2641 w		?
2700 w		?
3012 s	3012 w	ν CH
3030 s	3033 w	ν CH
	3102 w	ν CH
	3140	ν OH, ν NH
3205 s		ν OH, ν NH
3378 m		ν OH, ν NH

Poznámka: Vibrace pyrimidinového kruhu jsou označeny zkratkou RG.

Vzhledem k tomu, že tento produkt má necentrosymetrickou strukturu, lze u něj očekávat cílové NLO vlastnosti. Následně tedy bylo provedeno měření SHG a jeho výsledky shrnuje kapitola 6.5.

S ohledem na možnou budoucí přípravu objemových monokrystalů byla pro **AMPBA32** zjištěna závislost rozpustnosti ve vodě na teplotě v rozmezí 20 – 45 °C. Výsledky shrnuje tabulka 11.

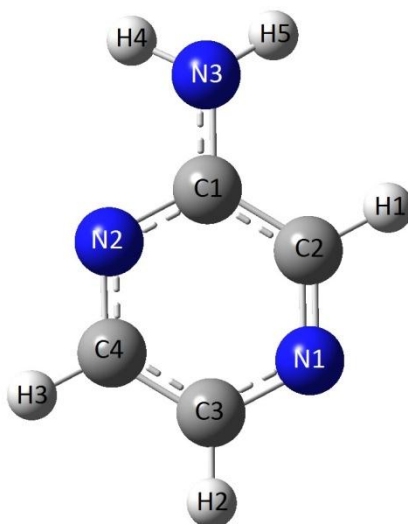
Tabulka 11: Závislost rozpustnosti **AMPBA32** na teplotě

Teplota (°C)	20	30	40	45
Rozpustnost (g/l)	123,6	130,8	157,6	214,0

Jak je z tabulky 11 patrné, rozpustnost této látky ve vodě se vzrůstající teplotou poměrně rychle roste, čehož lze následně využít při pěstování monokrystalů pro další optická měření.

6.3 Aminopyrazin – kvantově chemické výpočty

Pomocí kvantově chemických výpočtů byla zjištěna optimální geometrie izolované molekuly ve vakuu. Optimalizovaná molekula má energii -319,77 Hartree a přísluší bodové grupě C_1 . Hodnoty vazebných délek a úhlů pro optimalizovanou molekulu jsou uvedeny v tabulce 12.



Obrázek 11: Optimalizovaná molekula aminopyrazinu

Dalším výpočtem byly zjištěny vlnočty vibrací optimalizované molekuly aminopyrazinu a jejich intenzity v infračerveném a Ramanově spektru. Dále byl vypočten dipólový moment,

polarizibilita a hyperpolarizibilita optimalizované molekuly aminopyrazinu. Získané hodnoty fyzikálních veličin jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 12: Vazebné délky a úhly v molekule aminopyrazinu

Skupina	Vazebná délka (Å)	Skupina	Vazebný úhel (°)
C1-N1	1,336	N3-C1-N1	117,4
N1-C2	1,336	N3-C1-C4	121,8
C2-C3	1,388	C4-C1-N1	120,8
C3-N2	1,342	C1-N1-C2	116,6
N2-C4	1,322	N1-C2-C3	122,6
C4-C1	1,415	C2-C3-N2	121,0
C1-N3	1,375	C3-N2-C4	117,1
C2-H1	1,09	N2-C4-C1	121,9
C3-H2	1,08		
C4-H3	1,09		
N3-H4	1,01		

Tabulka 13: Dipólmoment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro aminopyrazin.

Slofky dipólmomentu (a. u.)	x	y	z
	0,75676	-0,0484519	0,311489
	Celkový dipólmoment $\mu = 2,0837$ Debye		
Slofky polarizibility (e. s. u.)	α_{xx}	α_{xy}	α_{xz}
	$1,30 \times 10^{-23}$	$7,71 \times 10^{-25}$	$9,73 \times 10^{-24}$
	α_{yz}	α_{zz}	
	$2,32 \times 10^{-26}$	$3,71 \times 10^{-27}$	$4,40 \times 10^{-24}$
Slofky hyperpolarizibility (e. s. u.)	xxx	xyy	xyy
	$-1,97 \times 10^{-30}$	$-2,73 \times 10^{-31}$	$2,66 \times 10^{-31}$
	yyy	xxz	xyz
	$-5,97 \times 10^{-32}$	$2,58 \times 10^{-31}$	$-6,02 \times 10^{-33}$
	yyz	xzz	yyz
	$5,44 \times 10^{-32}$	$6,10 \times 10^{-35}$	$2,29 \times 10^{-32}$
	zzz	celková hyperpolarizibilita	
	$3,77 \times 10^{-32}$	tot = $1,77 \times 10^{-30}$	

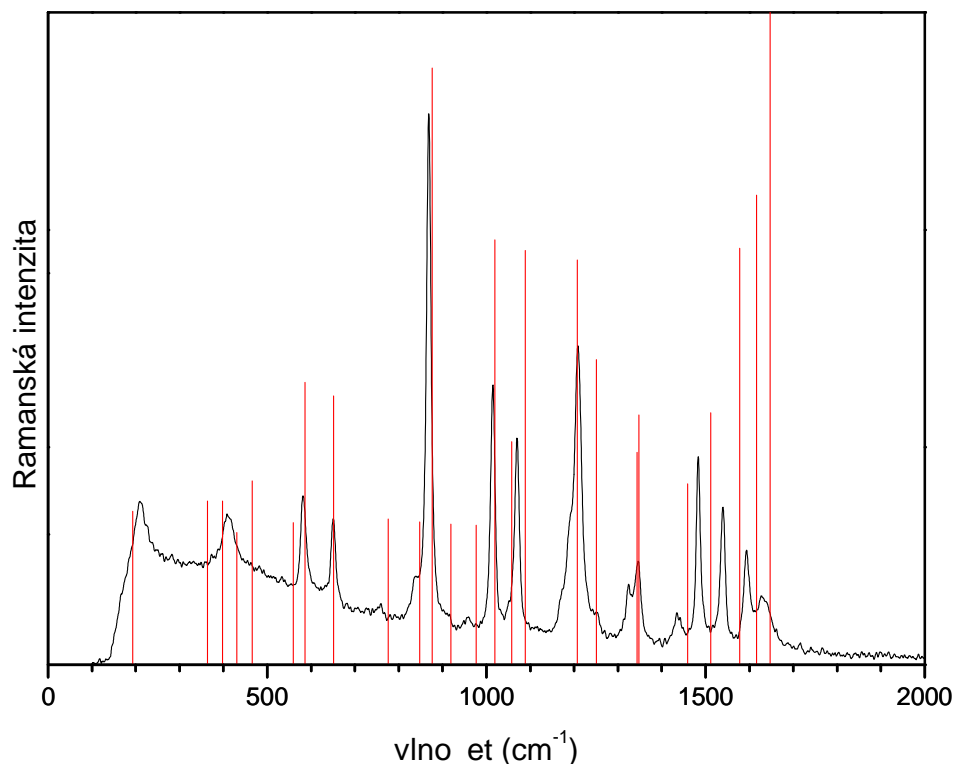
Získaná hodnota celkové hyperpolarizibility odpovídá více než dvojnásobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G; $tot=7,80 \cdot 10^{-31}$ e.s.u.), což opět poukazuje na potenciál aminopyrazinu v oblasti nelineární optiky.

Vlnočty vypočtených vibrací pro aminopyrazin, jejich symetrie, relativní intenzita v infračerveném a Ramanském spektru a interpretace jsou uvedeny v tabulce 14. Srovnání

vypočtených vibrací s naměřeným Ramanským spektrem vodného roztoku aminopyrazinu je uvedeno na obrázku 3.

Tabulka 14: Teoretické vibrace pro aminopyrazin

vlnová čísla a vibrace	symetrie	relativní intenzita IR/RA	interpretace
193	A	2/0	RG, CCN
364	A	31/1	NH ₂
398	A	19/1	CNH, CCN
431	A	5/0	RG
466	A	83/1	NH ₂ , RG
559	A	17/0	RG, CNH
586	A	3/3	RG
651	A	0/3	RG
776	A	1/0	CH, RG
848	A	14/0	CH, RG
876	A	0/9	RG, CN
919	A	0/0	CH, RG
977	A	0/0	CH
1019	A	11/5	RG, CH
1058	A	5/2	NH ₂ , RG
1089	A	3/5	CH, RG, NH ₂
1207	A	2/5	CH, NH ₂
1251	A	11/3	RG, CH, NH ₂
1344	A	0/2	CH, CNH, RG, RG
1348	A	20/2	CH, CN, CNH
1459	A	47/1	CNH, CH, RG
1512	A	13/2	RG, CNH, CH
1578	A	18/5	RG, CH, CNH
1616	A	4/6	RG, NH ₂ , CH
1647	A	100/10	NH ₂ , CN
3130	A	14/50	CH
3148	A	5/55	CH
3175	A	12/100	CH
3581	A	19/88	_s NH ₂
3697	A	13/31	_{as} NH ₂



Obrázek 12: Srovnání teoretických hodnot vlnočtů (svislé čáry) a naměřeného RA spektra aminopyrazinu

Jak je vidět z obrázku 12, vypočtené vlnočty vibrací opět velmi přesně odpovídají naměřeným pásům. To lze využít jako důkaz správnosti použitého výpočtu a je tedy možné tyto teoretické vlnočty vibrací využít k interpretaci vibračního spektra dále popsané nové látky.

6.4 Systémy s aminopyrazinem

Byly zkoumány systémy s aminopyrazinem a vybranými anorganickými kyselinami, konkrétně s kyselinou sírovou, fosforečnou a boritou. V systémech se silnými kyselinami docházelo k degradaci aminopyrazinu spojené s tmavnutím roztoku. S kyselinou sírovou černá do druhého dne ve všech poměrech, s kyselinou fosforečnou tmavne pomaleji. S kyselinou boritou při některých poměrech rekrystalizuje kyselina, v nadbytku báze vzniká jemně krystalická bílá látka **AZBA34**. Studované poměry výchozích látek a vznikající produkty shrnuje tabulka 15.

Tabulka 15: Krystalizační poměry s aminopyrazinem

kyselina	poměr AZ:kyselina	vznikající látky
H ₂ SO ₄	1:2	roztok tmavne
	1:1	roztok tmavne
	2:1	roztok tmavne
H ₃ PO ₄	1:2	roztok tmavne
	1:1	roztok tmavne
	3:2	roztok tmavne
	2:1	AZ, roztok tmavne
	3:1	AZ, roztok tmavne
H ₃ BO ₃	1:2	H ₃ BO ₃
	1:1	H ₃ BO ₃
	3:2	AZBA34
	2:1	AZBA34
	3:1	AZBA34

6.4.1 Produkt aminopyrazin – kyselina boritá (3:4)

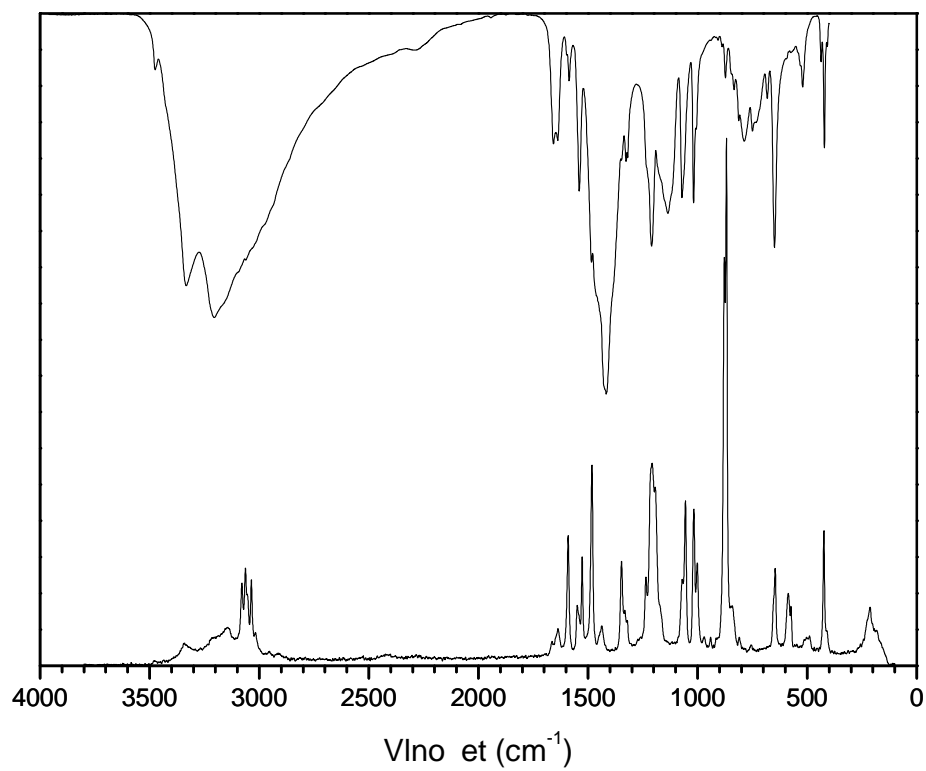
Z poměrů obsahujících nadbytek aminopyrazinu byl izolován jemně krystalický bílý produkt (dále označovaný **AZBA34**), který byl dále zkoumán pomocí vibrační spektroskopie, práškové RTG difrakce a elementární analýzy. Bylo také měřeno generování druhé harmonické frekvence. Z důvodu extrémně malé velikosti krystalků nebylo možné zjistit strukturu látky monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou. Elementární analýzou bylo zjištěno, že produkt obsahuje 27,66 % C, 5,09 % H a 24,03% N, a tedy aminopyrazin a kyselina boritá jsou obsaženy v poměru 3:4. Podle výpočtu odpovídá poměru aminopyrazinu a kyseliny borité 3:4 zastoupení prvků 27,22 % C, 5,10 % H a 23,82 % N. Tato odchylka může být způsobena znečištěním vzorku výchozími látkami, které ale není detekovatelné pomocí vibrační spektroskopie a práškové RTG difrakce.

K ověření, že se nejedná o směs výchozích látek, posloužila metoda práškové RTG difrakce. Tato metoda zároveň posloužila vedle vibrační spektroskopie k další charakterizaci nové látky. Výsledky popisuje tabulka 16.

Tabulka 16: Popis práškové RTG difrakce pro **AZBA34**

poloha ($^{\circ}2\theta$)	mezirovinná vzdálenost d (Å)	relativní intenzita (%)	poloha ($^{\circ}2\theta$)	mezirovinná vzdálenost d (Å)	relativní intenzita (%)
14,07	6,29	2	27,22	3,27	9
15,00	5,91	6	27,99	3,18	10
16,61	5,34	24	28,84	3,09	100
16,67	5,30	33	29,40	3,04	4
17,42	5,09	5	29,87	2,99	5
17,97	4,93	12	30,19	2,96	3
18,24	4,86	8	30,67	2,91	2
18,35	4,83	7	31,00	2,88	2
18,88	4,70	4	31,83	2,81	2
19,33	4,59	9	32,17	2,78	2
20,18	4,40	2	32,61	2,74	3
21,06	4,21	7	32,69	2,74	4
24,25	3,67	2	33,62	2,66	5
25,17	3,54	2	34,46	2,60	3
25,76	3,46	20	37,72	2,38	3
26,23	3,39	3	39,01	2,31	3
26,66	3,34	2	39,75	2,27	2
27,15	3,28	9			

Další charakterizace tohoto materiálu proběhla na základě jeho vibračních spekter. Byla změřena infračervená i Ramanova spektra pro **AZBA34** (viz obrázek 13). Ze spekter byly následně odečteny vibrační pásy a byly jim přiřazeny jednotlivé vibrační módy přítomných molekul. Výpis pásů a jejich interpretace je v tabulce 17. K interpretaci vibrací aminopyrazinu byl použit teoretický výpočet (tabulka 14), interpretace vibrací kyseliny borité vychází ze studia vibračních spekter aduktu kyseliny borité a melaminu³⁵. Na základě vibračních spekter **AZBA34** bylo zjištěno, že obě výchozí látky jsou přítomny v nenabitě formě.



Obrázek 13: IR a RA spektra **AZBA34**

Tabulka 17: Popis a interpretace IR a RA spektra pro **AZBA34**

IR (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	interpretace
	213 w	γ RG, γ CCN
421 m	424 m	γ RG
	500 w	δ OBO
521 w		δ OBO
	587 w	δ RG
649 m	646 w	δ BO ₃ , δ RG
682 w		?
750 w		γ OH
787 w		γ OH
812 w		γ CH, γ RG
833 w		γ CH, γ RG
874 w	868 s	δ RG, v CN
	878 s	v BO
	1001w	γ CH
1018 m	1017 m	δ RG, δ CH
	1055 m	ρ NH ₂ , v RG
1071 m	1070 w	δ CH, δ RG, δ NH ₂
1136 m		?
	1193 m	δ BOH, δ CH, ρ NH ₂
1209 m	1208 m	δ BOH, δ CH, ρ NH ₂
	1235 w	v RG, δ CH, ρ NH ₂
1319 w		δ CH, δ CNH, δ RG, v RG
1348 sh	1346 w	δ CH, v CN, δ CNH
1417 s		v BO
1425 sh		δ CNH, δ CH, v RG
	1440 w	
1484 w	1482 m	v RG, δ CNH, δ CH
	1527 w	v RG, δ CH, δ CNH
1540 m	1548 w	
1586 w	1590 w	v RG, δ NH ₂ , δ CH
1637 w	1637 w	δ NH ₂ , v CN
1657 w		
	3035 w	v CH
	3054 sh	v CH
	3062 w	v CH
	3079 w	v CH
3204 s		v OH, v NH
3333 s		v OH, v NH
3474 w		v OH, v NH

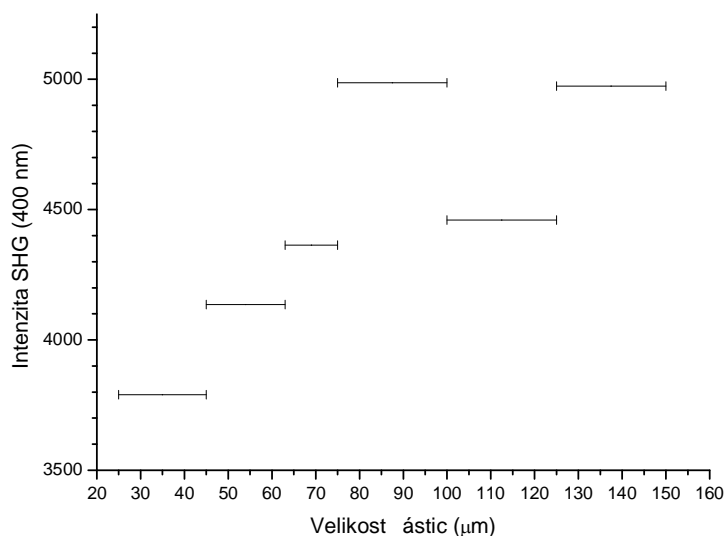
Poznámka: Vibrace pyrazinového kruhu jsou označeny zkratkou RG.

Dále bylo pro **AZBA34** změřeno generování druhé harmonické frekvence. Bylo zjištěno, že tento materiál generuje druhou harmonickou frekvenci, a tedy krystalizuje v necentrosymetrickém uspořádání.

6.5 Měření generování druhé harmonické frekvence

Pro produkty **AMPBA32** a **AZBA34** proběhlo měření generování druhé harmonické frekvence. Bylo zjištěno, že pro **AMPBA32** dosahuje účinnost SHG 43% hodnoty pro KDP a v případě **AZBA34** 7% hodnoty pro KDP. K měření **AMPBA32** byla použita frakce o velikosti částic 75 – 100 μm , k měření **AZBA34** byl použit nesetý vzorek. Velikost částic použitého KDP byla 75 – 150 μm .

Dále byla pro **AMPBA32** měřena závislost účinnosti SHG na velikosti částic. Výsledky popisuje graf na obrázku 14. Použité hodnoty jsou aritmetické průměry z čtrnácti měření s vyloučením odlehlých výsledků. Úsečky v grafu znázorňují rozsah velikostí částic dané frakce.



Obrázek 14: Závislost intenzity SHG na velikosti částic

Z grafu na obrázku 14 vyplývá, že materiál **AMPBA32** vykazuje fázový synchronismus typu I a tedy je vhodný pro další využití v nelineární optice.

7 Závěr

V rámci předkládané bakalářské práce byly studovány vodné systémy obsahující 2-aminopyrimidin nebo aminopyrazin a vybrané kyseliny. Bylo zjištěno, že 2-aminopyrimidin netvoří sloučeniny s kyselinou mravenčí, ze všech poměrů pouze rekrystalizoval 2-aminopyrimidin. S kyselinou boritou byly připraveny dvě nové látky, centrosymetrický adukt **2-aminopyrimidin-kyselina boritá (1:2)** a necentrosymetrický adukt **2-aminopyrimidin-kyselina boritá (3:2)**. Nově připravené látky byly charakterizovány pomocí vibrační spektroskopie a RTG difrakce. Dále bylo zjištěno, že u systémů obsahujících silné anorganické kyseliny dochází k degradaci aminopyrazinu spojené s tmavnutím roztoků. S aminopyrazinem byla připravena pouze sloučenina s kyselinou boritou, v textu označovaná **AZBA34**. Nebylo možné zjistit její strukturu monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou, pomocí elementární analýzy byl stanoven poměr AMP:H₃BO₃ na 3:4. Tato látka byla rovněž charakterizována pomocí vibrační spektroskopie a RTG difrakce. Vibrační spektra uvedených látek byla interpretována na základě kvantově chemických výpočtů pro použité organické báze.

Pro látky **AMPBA32** a **AZBA34** proběhlo měření druhé harmonické frekvence a bylo zjištěno, že **AMPBA32** generuje s účinností odpovídající 43% a **AZBA34** 7% hodnoty pro KDP. Měřením závislosti účinnosti SHG na velikosti částic bylo zjištěno, že **AMPBA32** vykazuje fázový synchronismus typu I.

8 Seznam citované literatury

- 1 Träger, F. (Ed.): Springer handbook of lasers and optics, Springer 2007
- 2 Mohanalingam, K.; Nethaji, M.; Das, P. K.: Second harmonic generation in push-pull ethylenes: Influence of chirality and hydrogen bonding. *Journal of molecular structure*, **378**:3, 177-188 (1996)
- 3 Zyss, J.; Nicoud, J.: Status and perspectives for molecular nonlinear optics: From crystals to polymers and fundamentals to applications. *Current opinion in solid state & materials science*, **1**:4 533-546 (1996)
- 4 Werner, L.; Caro, J.; Finger, G.; Kornatowski, J.: Optical 2nd harmonic-generation (SHG) on p-nitroaniline in large crystals of ALPO₄-5 and ZSM-5. *Zeolites*, **12**:6, 658-663 (1992)
- 5 Matulková, I.; Němec, I.; Němec, P.: Materiály pro generování druhé harmonické frekvence. *Československý časopis pro fyziku*, **61**:2 76-84 (2011)
- 6 Chen, C.; Li R.; Wu Y.: The development of new NLO crystals in the borate series. *Journal of crystal growth* **99**, 790-798 (1990)
- 7 Chen, C.; Lin Z.; Wang Z.: The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals. *Applied physics B*, **80**, 1-25 (2005)
- 8 Zhong, W.; Tang D.: Growth units and morphology of lithium triborate (LBO) crystals. *Journal of crystal growth* **166**:1-4 91-98 (1996)
- 9 Becker, P.: Borate materials in nonlinear optics. *Advanced materials* **10**:13 979-992 (1998)
- 10 Kuroda K., Omatsu T., Shimura T., Chihara M., Ogura I.: Second harmonic generation of a copper vapor laser in barium borate. *Optics communications* **75**:1 42-46 (1990)
- 11 Egorysheva, A. V., Skorikov, V. M.: Efficient nonlinear optical material BiB₃O₆ (BIBO). *Inorganic materials*, **45**:13 1461-1476 (2009)
- 12 Cherepakhin, A.V., Zaitsev, A.I., Aleksandrovsky, A.S, Zamkov, A.V.: Optical and nonlinear optical properties of orthorhombic BiB₃O₆. *Optical materials* **34**, 790-792 (2012)
- 13 Votrubcová, I.: Nové materiály s potenciálem pro nelineární optiku. *Bakalářská práce* Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha (2010)
- 14 BOSCA, L. R., New materials for nonlinear optics. *Semestrální práce*, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha (2010)
- 15 Koroleva, E. V; Gusak, K. N.; Ignatovich, Zh V.: Synthesis and applications of 2-aminopyrimidine derivatives as key intermediates in chemical synthesis of biomolecules. *Russian chemical reviews*, **79**:8 655-681 (2010)
- 16 Kim, J.; Hong, S.; Hong, S.: Discovery of new aminopyrimidine-based phosphoinositide 3-kinase beta (PI3K beta) inhibitors with selectivity over PI3K alpha. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, **21**:23 6977-6981 (2011)

- 17 Zhao, L. a kol.: Design, Synthesis and Antifungal Activity Against Valsa Mali of the Triamino Substitued Triazines Bearing Aminopyrimidine Group. *Chemical journal of chinese universities-chinese*, **32**:12 2795-2799 (2011)
- 18 Pon, G.; Willett, R; Prince, B. a kol.: Crystal chemistry of the copper bromide 2-aminopyrimidine system. *Inorganica chimica acta*, **255**:2 325-334 (1997)
- 19 Salinas-Castillo, A.; Calahorro, A. J.: A new 2D cadmium chloride network with 2-aminopyrimidine displaying long lifetime photoluminescence emission. *Polyhedron*, **30**:7 1295-1298 (2011)
- 20 Dubuisson, M.; Rees, J.; Marchand-Brynaert, J.: Discovery and validation of a new family of antioxidants: The aminopyrazine derivatives. *Mini-reviews in medicinal chemistry*, **4**:4 421-435 (2004)
- 21 Li, L.; Turnbull, M. a kol.: Copper(II) complexes of 3-amino-1,2,4-triazine and 2-aminopyrazine: Strategies for designing crystalline materials using coordination polymers. *Inorganica chimica acta* **362**:10 3845-3852 (2009)
- 22 Sun, D.; Luo, G. a kol.: Syntheses, structures, photoluminescences of silver(I) coordination polymers with 2-aminopyrazine and varied dicarboxylate ligands. *Polyhedron* **29**:4 1243-1250 (2010)
- 23 Li, X.; Deng, S.; Fu, H.: Three pyrazine derivatives as corrosion inhibitors for steel in 1.0 M H₂SO₄ solution. *Corrosion science*, **53**:10 3241-3247 (2011)
- 24 Massoud, A.; Hefnawy, A. a kol.: Synthesis, X-ray structure and anti-corrosion activity of two silver(I) pyrazino complexes. *Polyhedron* **28**:13 2794-2802 (2009)
- 25 Kim, J.; Shin, S.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K.: Self-Assembling of Aminopyrazine Fluorescent Dyes and Their Solid State Spectra. *Dyes and pigments* **39**:4 341-357 (1998)
- 26 Hooft R.W., COLLECT, Ninous, Delft, The Netherlands (1998).
- 27 Otwinowski, Z.; Minor, W.: Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography Part A*, Academic Press, **276**, 307-326, (1997)
- 28 Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Polidori, G.: SIR97, *Journal of applied crystallography*, **27**, 435 (1994).
- 29 Sheldrick, G. M.; SHELXL 97, Program for Refinement from Diffraction Data, Univerzity of Gottingen, Germany (1997).
- 30 Brandenburg, K., DIAMOND 3.2h, Crystal Impact GbR. Bonn, Germany (1997).
- 31 Spek, A., L.: PLATON – A multipurpose crystallographic tool, *Journal of applied crystallography*, **36**, 7-13 (2003)
- 32 PANalytical B.V., X'Pert HighScore 2.2e (2009).
- 33 GAUSSIAN, INC., GAUSSIAN 09, Revision A.02, Wallingford CT., (2009).

34 Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.; Eppinnett, K.; Hovell, W. L.; Gilliland, R. *GausView*, Version 3.09., Semichem, Inc. Shawnee Mission (2003).

33 Panicker, C. Y., Varghese, H. T., John, A., Philip, D., Nogueira, H. I. S.: Vibrational spectra of melamine diborate, *Spectrochimica acta part A*, 58:8 1545-1551 (2002)