

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Matouš Kloda

**NOVÉ MATERIÁLY PRO NELINEÁRNÍ OPTIKU – SOLI A KOKRYSTALY  
HETEROATOMICKÝCH BÁZÍ**

**NOVEL MATERIALS FOR NONLINEAR OPTICS – SALTS AND COCRYSTALS OF  
HETEROATOMIC BASES**

Diplomová práce

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

Praha 2014

## **Abstrakt**

Obsahem předkládané diplomové práce je studium nových sloučenin aminopyrazinu a 3-amino-1,2,4-triazinu s ohledem na jejich využití v nelineární optice. Primární snahou bylo dokončení charakterizace aduktu aminopyrazinu s kyselinou boritou připraveného v rámci předchozí bakalářské práce a příprava nových krystalických solí či aduktů 3-amino-1,2,4-triazinu s 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 master thesis is investigation of new compounds of aminopyrazine and 3-amino-1,2,4-triazine in consideration of their potential usage in the field of nonlinear optics. The focus of this thesis was finishing of characterisation of an adduct of aminopyrazine and boric acid prepared as a part of previous bachelor thesis, as well as preparation of salts and cocrystals combining 3-amino-1,2,4-triazine with 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, krystalová struktura, vibrační spektroskopie, aminopyrazin, 3-amino-1,2,4-triazin.

## **Keywords:**

Nonlinear optics, second harmonic generation, crystal structure, vibrational spectroscopy, aminopyrazine, 3-amino-1,2,4-triazine.

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením grantového projektu GAČR 14-05506S.

## **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 25. 8. 2014.

.....

Matouš Kloda

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Ivanu Němcovi, PhD. a RNDr. Ireně Matulkové, PhD. za vedení práce 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 a Mgr. Tomášovi Jandovi.

# 1 Obsah

1	Obsah .....	4
2	Seznam zkratk a symbolů .....	6
3	Úvod .....	7
3.1	Nelineární optika .....	7
3.1.1	Fyzikální princip .....	7
3.1.2	Nelineární optické materiály .....	8
3.2	Vybrané organické molekuly.....	10
3.2.1	Aminopyrazin.....	10
3.2.2	3-amino-1,2,4-triazin .....	11
4	Cíle diplomové práce.....	12
5	Experimentální část.....	13
5.1	Seznam použitých chemikálií .....	13
5.2	Kvantově-chemické výpočty .....	13
5.3	Příprava krystalizačních roztoků.....	14
5.4	Metody charakterizace připravených látek .....	14
5.4.1	RTG difrakce .....	14
5.4.2	Prášková RTG difrakce.....	14
5.4.3	Infračervená spektroskopie.....	15
5.4.4	Ramanova spektroskopie .....	15
5.4.5	Měření generování druhé harmonické frekvence .....	15
6	Výsledky a diskuze.....	16
6.1	Sloučeniny odvozené od aminopyrazinu .....	16
6.1.1	Kvantově-chemické výpočty.....	16
6.1.2	Adukt aminopyrazin-kyselina boritá (1:2).....	20
6.1.2.1	Rentgenová strukturní analýza .....	20
6.1.2.2	Prášková RTG difrakce.....	22
6.1.2.3	Vibrační spektroskopie.....	24
6.2	Sloučeniny odvozené od 3-amino-1,2,4-triazinu.....	25
6.2.1	Kvantově-chemické výpočty.....	27
6.2.2	Dusičnan 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia.....	38
6.2.2.1	Rentgenová strukturní analýza .....	38
6.2.2.2	Vibrační spektroskopie .....	40
6.2.3	Hydrogenoxalát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia .....	42
6.2.3.1	Rentgenová strukturní analýza .....	42

6.2.3.2	Vibrační spektroskopie .....	45
6.2.4	Hydrogenmalonát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia .....	47
6.2.4.1	Prášková RTG difrakce .....	47
6.2.4.2	Vibrační spektroskopie .....	47
6.2.5	Sukcinát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia .....	49
6.2.5.1	Rentgenová strukturní analýza .....	49
6.2.5.2	Vibrační spektroskopie .....	52
6.2.6	Dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia .....	54
6.2.6.1	Rentgenová strukturní analýza .....	54
6.2.6.2	Vibrační spektroskopie .....	55
6.2.7	Síran 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia .....	57
6.2.7.1	Rentgenová strukturní analýza .....	57
6.2.7.2	Vibrační spektroskopie .....	61
6.2.8	Síran 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia .....	62
6.2.8.1	Rentgenová strukturní analýza .....	62
6.2.8.2	Vibrační spektroskopie .....	66
6.3	Měření generování druhé harmonické frekvence .....	68
7	Závěr .....	70
8	Citovaná literatura .....	72
9	Přílohy .....	75

## 2 Seznam zkratek a symbolů

SHG	Generování druhé harmonické frekvence (Second harmonic generation)
NLO	nelineární optika (non-linear optics)
KDP	dihydrogenfosforečnan draselný
AZ	aminopyrazin
AMT	3-amino-1,2,4-triazin
HAMT	3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazin
MeHAMT	3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazin
EtHAMT	3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazin
AZBA	aminopyrazin-kyselina boritá (1:2)
HAMT-NO <sub>3</sub>	dusičnan 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia
HAMT-HOx	hydrogenoxalát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia
HAMT-HMal	hydrogenmalonát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia
HAMT-Suc	sukcinát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia
MeHAMT-NO <sub>3</sub>	dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia
MeHAMT-SO <sub>4</sub>	síran 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia
EtHAMT-SO <sub>4</sub>	síran 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia

### Symbole použité v rovnicích

$\mu$	dipólový moment
$\alpha$	lineární polarizibilita
$\beta$	první hyperpolarizibilita
$\gamma$	druhá hyperpolarizibilita
$\chi^i$	tenzor susceptibility i-tého řádu
$E$	intenzita elektrického pole
$P$	polarizace
$\omega$	úhlová rychlost

### Symbole použité při interpretaci vibračních spekter

w	slabý (weak)
m	střední (medium)
s	silný (strong)
sh	ramínko (shoulder)
b	široký (broad)
v	valenční vibrace
$v_s$	symetrická valenční vibrace
$v_{as}$	antisymetrická valenční vibrace
$\delta$	rovinná deformační vibrace
$\gamma$	mimorovinná deformační vibrace
$\rho$	rocking vibrace
$\omega$	wagging vibrace
$\tau$	torsní vibrace

## 3 Úvod

### 3.1 Nelineární optika

Nelineární optické vlastnosti materiálů umožňují vznik celé řady užitečných efektů, jako je generování součtových a rozdílových frekvencí, závislost indexu lomu na aplikovaném elektrickém poli nebo na intenzitě záření. Zatímco lineární (Pocklesův) a kvadratický (Kerrův) elektrooptický jev jsou známy už od 19. století, hlavní rozvoj nelineární optiky (NLO, nonlinear optics) začal až ve druhé polovině dvacátého století, po objevu laseru v roce 1960. Dostupnost vysoce výkonných zdrojů koherentního záření pak umožnila objev řady jevů, které nejsou při použití klasických zdrojů světla pozorovatelné.<sup>1-3</sup>

Jedním z nelineárních optických efektů je i generování druhé harmonické frekvence (SHG, second harmonic generation). Tento jev lze využít v řadě oblastí, například pro analýzu krátkých pulzů, k převodu vlnové délky z infračervené přes viditelnou do ultrafialové oblasti, pro přenos a zpracování informací nebo i při zobrazovacích technikách v medicínských aplikacích.<sup>1-5</sup>

#### 3.1.1 Fyzikální princip

Při průchodu elektromagnetického záření materiálem působí na molekuly oscilující elektrické pole, které způsobuje deformaci jejich elektronového obalu. Přeskupení elektronové hustoty vyvolá v molekulách polarizaci  $P$ , pro kterou při použití slabých zdrojů záření platí vztah:

$$P = \alpha E_0 \cos \omega t \quad (1)$$

kde  $\alpha$  je lineární polarizibilita,  $P$  je polarizace a  $\alpha E_0 \cos \omega t$  je aplikované elektrické pole.

V tomto případě vzniklé dipóly oscilují se stejnou frekvencí, jako má dopadající záření. Při použití zdrojů záření o intenzitě elektrického pole blíží se intenzitě atomového elektrického pole (řádově  $10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) přestává rovnice 1 platit. Odezva materiálu už není lineární a do výrazu pro polarizaci je nutné zahrnout další členy. Platí pak rovnice 2:

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

kde  $\beta$  je první a  $\gamma$  druhá molekulární hyperpolarizibilita.

Pro nelineární optické jevy druhého řádu, jako je i generování druhé harmonické frekvence, je klíčová hodnota první hyperpolarizibility  $\beta$ . Vysoká hodnota hyperpolarizibility  $\beta$  je tedy prvním kritériem pro výběr vhodných molekul pro SHG. Zatímco rovnice 1 a 2



popisují odezvu na úrovni jednotlivých molekul, pro popis makroskopických vlastností materiálu slouží tenzor susceptibility  $\chi^j$ . Makroskopickou polarizaci pak popisuje rovnice 3:

$$P_i = \varepsilon_0 \left[ \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_j \sum_k \sum_l \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right] \quad (3)$$

kde  $P_i$  je  $i$ -tá komponenta tenzoru polarizace,  $\chi_{ij}^{(1)}$ ,  $\chi_{ijk}^{(2)}$  a  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  jsou tenzory susceptibility prvního, druhého a třetího řádu,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $E_j$ ,  $E_k$  a  $E_l$  jsou komponenty aplikovaného elektrického pole.

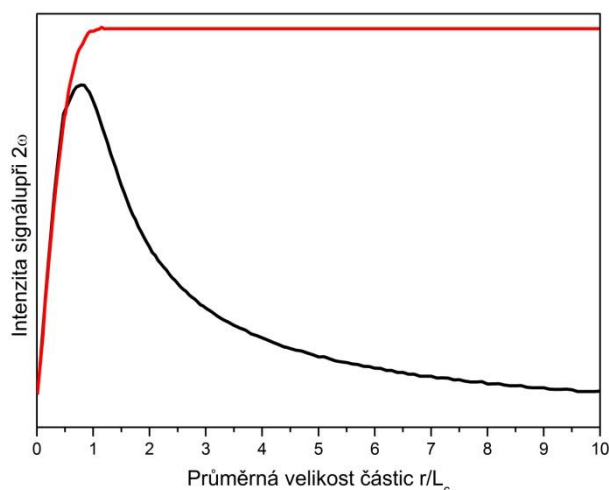
Stejně jako první hyperpolarizibilita  $\beta$  na úrovni molekul je pro nelineární optické jevy druhého řádu na úrovni materiálu klíčový tenzor susceptibility druhého řádu  $\chi_{ijk}^{(2)}$ . Tenzor susceptibility v rovnici 3 odráží symetrii materiálu. Pro materiály se středem symetrie je  $\chi_{ijk}^{(2)}$  nulový, nemůže u nich tedy docházet ke generování druhé harmonické frekvence.

### 3.1.2 Nelineární optické materiály

Kromě již zmíněné podmínky absence středu symetrie je na potenciální NLO materiály kladena celá řada dalších nároků. Velkou výhodou je snadná polarizovatelnost, vedoucí k vyšším hodnotám hyperpolarizibilit. Tuto podmínku splňují molekuly s větším množstvím delokalizovaných  $\pi$  elektronů, zejména pokud obsahují zároveň elektronově donorovou a akceptorovou skupinu<sup>6</sup>. Z těchto důvodů jsou mimořádně vhodné sloučeniny obsahující benzenový kruh nebo jeho analogy, konjugované polyeny, ale i například komplexy přechodných kovů<sup>7</sup>. Neméně důležitá je i podmínka mechanické a tepelné odolnosti. Pokud ve struktuře převažují slabé mezimolekulární interakce, bývá zpravidla odolnost materiálu nižší. Naproti tomu, pokud struktura obsahuje silné vodíkové vazby, tepelná i mechanická odolnost bývá výrazně vyšší.

Pro praktické využití NLO materiálů je klíčový efekt fázového synchronismu (phase matching), který vede k výraznému zesílení výstupního záření. Tento jev nastává, když dochází ke konstruktivní interferenci mezi vstupním a výstupním zářením<sup>1</sup>. Aby k tomu došlo, musí být index lomu pro vstupní a výstupní záření stejný. To je obecně obtížně splnitelná podmínka, protože index lomu závisí na frekvenci záření. Lze toho dosáhnout u látek vykazujících dvojlom vhodnou orientací krystalu vůči polarizovanému svazku<sup>3</sup>. Problém s orientací krystalů lze částečně eliminovat použitím práškového vzorku o velikosti částic 10 – 100  $\mu\text{m}$ , tedy výrazně menší než průměr běžných laserových svazků. V takovém případě jsou krystalinity uspořádány statisticky, a tak je podmínka fázového synchronismu alespoň pro

část vzorku splněna. Měření účinnosti SHG práškových vzorků v závislosti na velikosti částic je účinný způsob stanovení, zda studovaný materiál pro danou vlnovou délku vykazuje fázový synchronismus nebo ne. Pokud zkoumaný materiál fázový synchronismus vykazuje, dosáhne účinnost SHG s rostoucí velikostí krystalitů maxima a dále zůstává konstantní, zatímco pokud k fázovému synchronismu nedochází, dosáhne účinnost SHG maxima a poté s rostoucí velikostí částic klesá. Typické průběhy účinnosti SHG zobrazuje obrázek 1.



Obrázek 1: Typický průběh závislosti účinnosti SHG na velikosti částic pro vzorek s fázovým synchronismem (červeně) a bez něj (černě)<sup>3</sup>

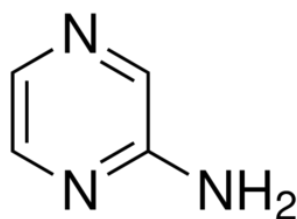
Dosud studované materiály vykazující SHG lze rozdělit do tří základních skupin. První tvoří anorganické soli a oxidy ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ )<sup>8-10</sup>. Výhodou této skupiny je vysoká mechanická a tepelná odolnost a široká oblast propustnosti záření až do ultrafialové oblasti. Nevýhody ale představují obecně nižší hodnoty nelineárních koeficientů, omezený dvojlom a také horší propustnost v infračervené oblasti.

Druhou skupinu tvoří organické a organometalické molekuly, jako jsou například nitroaniliny<sup>11</sup> a jiné aromatické sloučeniny<sup>12-14</sup>. Do této skupiny lze řadit i materiály na bázi grafenu<sup>15</sup>. Výhody těchto molekul v oblasti nelineární optiky jsou vysoké hodnoty hyperpolarizibilit a také poměrně vysoká syntetická modifikovatelnost. Hlavní problém při využití organických molekul k přípravě materiálů pro SHG je to, že vysoká hodnota hyperpolarizibility je často spojena s vysokou hodnotou dipólového momentu molekuly. V krystalu je pak preferováno uspořádání kompenzující tyto dipóly, což vede ke vzniku centrosymetrických párů molekul a ve výsledku i k centrosymetrické struktuře<sup>16</sup>.

Třetí skupina materiálů pro generování druhé harmonické frekvence kombinuje výhody obou předchozích. Nositelé NLO vlastností jsou v tomto případě organické molekuly, nicméně jejich tendence ke tvorbě centrosymetrických párů je potlačena tvorbou solí nebo kokrystalů. Další výhodou této skupiny je možnost ovlivňovat stupeň protonizace organických molekul, hodnoty hyperpolarizibility se totiž často značně liší pro nenabitou molekulu a její kationt. Při použití silných kyselin budou preferovány soli organického kationtu, zatímco při použití slabých kyselin budou preferovány adukty nenabitých molekul. Do této skupiny spadá celá řada materiálů, například soli L-argininu<sup>17-19</sup> a také sloučeniny zkoumané v rámci naší skupiny na katedře anorganické chemie PŘF UK v Praze<sup>20-22</sup>.

## 3.2 Vybrané organické molekuly

### 3.2.1 Aminopyrazin

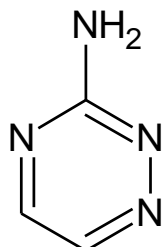


Obrázek 2: Molekula aminopyrazinu

Aminopyrazin (Obrázek 2) a příbuzné látky mají široké možnosti koordinace, a proto jsou využívány při syntéze koordinačních polymerů s přechodnými kovy. Molekula aminopyrazinu se může koordinovat buď monodentátně jedním atomem dusíku, nebo jako bidentátní můstek přes oba dusíkové atomy. Vznikají tak koordinační řetězce nebo 2D polymery například s mědí<sup>23</sup> a stříbrem, které mohou rovněž vykazovat fotoluminiscenci<sup>24</sup> a antiferomagnetické vlastnosti. Samotný aminopyrazin i jeho komplexy mají antikoroziční účinky<sup>25,26</sup>. Díky podobnosti s biomolekulou coelenteraminem jsou deriváty aminopyrazinu využitelné coby antioxidanty<sup>27</sup>. Další deriváty slouží jako fluorescenční barviva<sup>28</sup>. Byly prozkoumány vibrační projevy NH<sub>2</sub> skupiny aminopyrazinu v komplexech s řadou akceptorů vodíkových vazeb<sup>29</sup>. Z jednoduchých sloučenin jsou známy krystalové struktury samotného aminopyrazinu<sup>30</sup> a jeho aduktů s kyselinou jantarovou, glutarovou a vyššími dikarboxylovými kyselinami.<sup>31</sup> Byly také popsány soli a adukty aminopyrazinu s aromatickými kyselinami<sup>31,32</sup> a anorganické soli N-methyl aminopyrazinia(1+)<sup>33,34</sup>. Aminopyrazin byl již na katedře

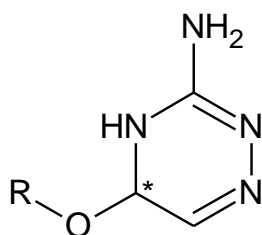
anorganické chemie PŘF UK v Praze studován i z hlediska nelineární optiky a byl připraven dusičnan aminopyrazinia (1+). Výsledky však v době vzniku této práce ještě nebyly publikovány.

### 3.2.2 3-amino-1,2,4-triazin



Obrázek 3: Molekula 3-amino-1,2,4-triazinu

Molekula 3-amino-1,2,4-triazinu (Obrázek 3) má, podobně jako molekula aminopyrazinu, rozsáhlé možnosti koordinace a tvorby vodíkových vazeb. Stejně jako aminopyrazin se může i 3-amino-1,2,4-triazin vázat monodentátně i jako můstkový ligand přes dva dusíkové atomy. Některé jeho komplexy s mědí za nízkých teplot vykazují antiferromagnetické vlastnosti<sup>23</sup>. Deriváty 3-amino-1,2,4-triazinu jsou mimo jiné využívány pro své antimikrobiální účinky<sup>35</sup>. Byly prozkoumány vibrační projevy 3-amino-1,2,4-triazinu a jejich změny v závislosti na rozpouštědle<sup>36</sup>, a také vibrační projevy jeho NH<sub>2</sub> skupiny v komplexech s řadou akceptorů vodíkových vazeb<sup>29</sup>. Deriváty příbuzné látky, 4-amino-1,3,5-triazinu byly zkoumány i z hlediska NLO vlastností<sup>13,14</sup> a připravené sloučeniny vykazovaly účinnost SHG srovnatelnou s močovinou<sup>13</sup>. Jedná se však o poměrně složité organické molekuly. 3-amino-1,2,4-triazin je znám ve dvou krystalových modifikacích<sup>37,38</sup>, nejsou však známy krystalové struktury žádných jeho jednoduchých solí ani aduktů.



Obrázek 4: Produkt adice na molekulu 3-amino-1,2,4-triazinu. R = H, alkyl

V kyselém prostředí dochází k adici molekuly vody nebo alkoholu na molekulu 3-amino-1,2,4-triazinu do poloh 4 a 5<sup>39</sup>, za vzniku 3-amino-5-hydroxy(resp. alkoxy)-4,5-dihydrotriazinu (Obrázek 4). Produktem je chirální molekula, což dále zvyšuje pravděpodobnost vzniku necentrosymetrických struktur. Tato molekula je poměrně málo prozkoumaná. Je známa pouze krystalová struktura příbuzné sloučeniny, 3-Amino-1,2,4-triazin-5(2H)-onu<sup>40</sup>, jehož deriváty jsou studovány jako potenciální inhibitory HIV<sup>41</sup>.

#### **4 Cíle diplomové práce**

Cílem předkládané diplomové práce je příprava a charakterizace nových sloučenin odvozených od heterocyklických bází aminopyrazinu a 3-amino-1,2,4-triazinu s ohledem na jejich možné využití v oblasti nelineární optiky. V případě aminopyrazinu je cílem dokončení charakterizace dříve připraveného aduktu s kyselinou boritou, zejména pak získání vibračních spekter čisté fáze. V případě 3-amino-1,2,4-triazinu pak bude zahájen systematický výzkum jeho sloučenin se škálou anorganických a dikarboxylových organických kyselin, zaměřený primárně na přípravu krystalických materiálů.

Dalším cílem je charakterizace nově připravených sloučenin metodami vibrační spektroskopie, práškové RTG difrakce a monokrystalové rentgenostrukturní analýzy. Vibrační spektra nových sloučenin budou následně podrobně interpretována na základě kvantově chemických výpočtů.

U materiálů vyhovujících symetrickým podmínkám bude stanovena účinnost generování druhé harmonické frekvence na práškových vzorcích v závislosti na velikosti krystalitů.

## 5 Experimentální část

### 5.1 Seznam použitých chemikálií

**3-amino-1,2,4-triazin** 97%, Aldrich  
**aminopyrazin** 98%, Aldrich  
**ethanol** azeotrop s vodou denaturovaný n-hexanem, Penta  
**kyselina dusičná** 65%, p. a., Lach-Ner  
**kyselina fosforitá** 97,5%, purum, Fluka  
**kyselina fosforečná** 85%, purum  
**kyselina glutarová** 96%, Fluka  
**kyselina chlorovodíková** 35%, p. a., Lach-Ner  
**kyselina jantarová** p. a., Lachema  
**kyselina malonová** purum, Reachim  
**kyselina mravenčí** 85 – 87%, purum, Lachema  
**kyselina sírová** 96%, p. a., Lach-Ner  
**kyselina šťavelová**, dihydrát, p. a., Lachema  
**methanol** p. a., Lach-Ner

### 5.2 Kvantově-chemické výpočty

Kvantově-chemické výpočty sloužily v rámci této práce k výběru vhodných molekul a iontů pro přípravu materiálů pro generování druhé harmonické frekvence a také k interpretaci změřených vibračních spekter. Výpočty byly prováděny pomocí programu Gaussian03<sup>42</sup> za použití DFT closed-shell restricted B3LYP metody s bází 6-311+G(d,p). Byla použita „tight“ kritéria pro konvergenci výpočtu. Hodnota celkové hyperpolarizibility byla vypočtena podle vzorce

$$\beta_{tot} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{xxy} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{xxz} + \beta_{yyz} + \beta_{zzz})^2}. \quad (4)$$

Výpočet vibračních frekvencí, infračervených intenzit a Ramanových aktivit byl proveden po optimalizaci geometrie molekul vždy pomocí stejné báze a metody. Vypočtené hodnoty vlnočtů byly škálovány metodou wavenumber linear scaling<sup>43</sup>. Přepočtení Ramanových aktivit na intenzity pro excitační vlnovou délku 1064 nm byl proveden pomocí programu RAIN<sup>44</sup>.

Vizualizace vibračních módů byla prováděna pomocí programu GaussView4.1.2<sup>45</sup>. Vypočtené vibrační frekvence byly porovnávány se změřenými spektry vodného roztoku volné báze v případě aminopyrazinu a roztoků chloridů v příslušných rozpouštědlech v případě látek odvozených od 2-amino-1,2,4-triazinu.

Kvantově-chemické výpočty byly prováděny pro izolované molekuly ve vakuu. Do výpočtu tedy nebyly zahrnuty vodíkové vazby tvořené atomy N-H a O-H skupin. Tyto vazby ale významně ovlivňují polohu a tvar pásů valenčních vibrací, proto jsou srovnání změřených spekter s výpočtem omezena na oblast do 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3 Příprava krystalizačních roztoků

Byla připravena sada krystalizačních roztoků rozpuštěním navážky pevné báze ve vodných, methanolových a ethanolových roztocích vybraných kyselin. Zvolené poměry vycházely z možností protonizace bází a sytnosti kyselin. V případě nízké rozpustnosti pevné fáze byly roztoky naředěny příslušným rozpouštědlem a mírně zahřívány (maximálně 40°C). Krystalizace probíhaly za laboratorní teploty. Pokud na světle docházelo k degradaci, byly krystalizace provedeny ve tmě.

### 5.4 Metody charakterizace připravených látek

#### 5.4.1 RTG difrakce

Struktury krystalických vzorků byly řešeny na základě měření monokrystalu difraktometrem Enraf Nonius Kappa CCD s grafitovým monochromátorem ( $\text{MoK}\alpha$ ) a kryostatem Oxford Cryosystems. Vodíkové atomy na atomech uhlíku byly fixovány v geometricky ideální pozici s  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Vodíkové atomy na atomech dusíku a kyslíku byly buď nalezeny na diferenční Fourierově mapě a isotropně upřesněny nebo byly afixovány a upřesněny s  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{N,O})$ . Data byla zpracovávána programy Apex<sup>46</sup> a Saint<sup>47</sup>. Pro řešení struktur byl použit program SHELXL97<sup>48</sup>.

Získané CIF soubory jsou k dispozici na webové stránce

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

#### 5.4.2 Prášková RTG difrakce

Práškové difraktogramy byly měřeny na difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical) v Bragg-Brentanově uspořádání s Cu lampou ( $\text{CuK}\alpha$ ) v rozsahu 5-60°2 $\theta$ . Výsledky difrakčních měření byly zpracovávány pomocí programu X'Pert HighScore<sup>49</sup>. Teoretické difraktogramy byly počítány na základě zjištěných struktur pomocí programu Diamond<sup>50</sup>.

### 5.4.3 Infračervená spektroskopie

Měření FTIR spekter probíhalo na spektrometru Nicolet 6700 v rozsahu 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ , s rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$  a za použití Happ-Genzelovy apodizace. 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 mezi KBr okénky. Prezentovaná spektra jsou kompilace suspenzních záznamů.

### 5.4.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena pro práškové vzorky a roztoky bazí pomocí Ramanského modulu Nexus Nicolet připojeného ke spektrometru Nicolet 6700. Byl použit excitační laser  $\text{Nd:YVO}_4$  o vlnové délce 1064 nm. Spektra byla měřena v rozsahu 150 – 3700  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 4 $\text{cm}^{-1}$  za použití Happ-Genzelovy apodizace.

### 5.4.5 Měření generování druhé harmonické frekvence

Práškový vzorek o definované velikosti krystalitů (frakce 25 – 45, 45 – 63, 63 – 75, 75 – 100, 100 – 125 a 125 – 150  $\mu\text{m}$ ) byl umístěn na optické lavici ve skleněné kyvetě. Byl ozařován femtosekundovým Ti-safírovým laserem Spectra Physics Mai Tai ( $\lambda = 800$  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 standardem KDP o velikosti částic 100 – 150  $\mu\text{m}$ .

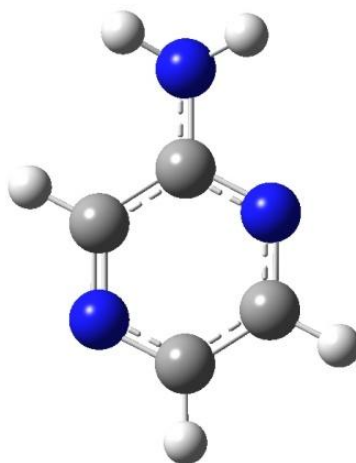


## 6 Výsledky a diskuze

### 6.1 Sloučeniny odvozené od aminopyrazinu

#### 6.1.1 Kvantově-chemické výpočty

Pomocí kvantově chemických výpočtů byla zjištěna optimální geometrie izolované molekuly aminopyrazinu ve vakuu (Obrázek 5). Optimalizovaná molekula má energii -319,7748 Hartree a přísluší bodové grupě  $C_1$ . Molekula není planární, atomy vodíku  $NH_2$  skupiny jsou vychýleny mimo rovinu o 21 a 27°. Hodnoty vazebných délek a úhlů pro optimalizovanou molekulu jsou uvedeny v tabulce 4. Také byl vypočten dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita optimalizované molekuly aminopyrazinu. Získané hodnoty fyzikálních veličin jsou uvedeny v tabulce 1. Následně byly vypočteny vlnočty vibrací optimalizované molekuly a jejich intenzity v infračerveném a Ramanově spektru. Vlnočty vypočtených vibrací pro aminopyrazin, jejich symetrie, relativní intenzita v infračerveném a Ramanově spektru a interpretace jsou uvedeny v tabulce 2. Srovnání vypočtených vibrací s naměřeným Ramanovým spektrem vodného roztoku aminopyrazinu je uvedeno na obrázku 6 a interpretaci naměřeného spektra vodného roztoku aminopyrazinu popisuje tabulka 3.



Obrázek 5: Optimalizovaná molekula aminopyrazinu

Tabulka 1: Dipólmoment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro aminopyrazin

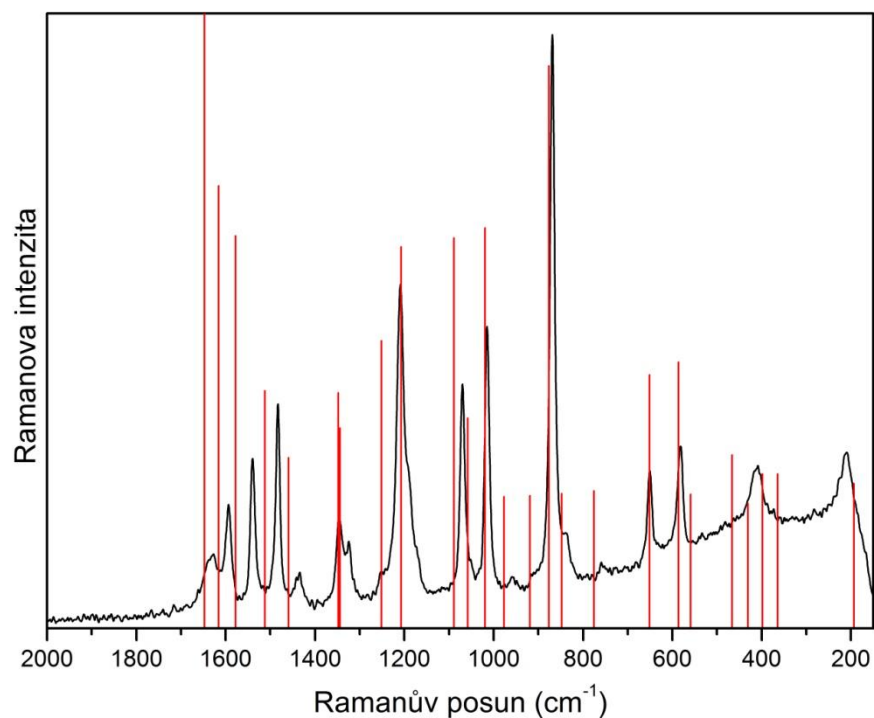
Složky dipólmomentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	0,75676	-0,0484519	0,311489
Celkový dipólmoment $\mu = 2,0837$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,30 \cdot 10^{-23}$	$7,71 \cdot 10^{-25}$	$9,73 \cdot 10^{-24}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$2,32 \cdot 10^{-26}$	$3,71 \cdot 10^{-27}$	$4,40 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxv}$	$\beta_{xvv}$
	$-1,97 \cdot 10^{-30}$	$-2,73 \cdot 10^{-31}$	$2,66 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{vvv}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xvz}$
	$-5,97 \cdot 10^{-32}$	$2,58 \cdot 10^{-31}$	$-6,02 \cdot 10^{-33}$
	$\beta_{vvz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{vzz}$
	$5,44 \cdot 10^{-32}$	$6,10 \cdot 10^{-35}$	$2,29 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$3,77 \cdot 10^{-32}$	$\beta_{tot} = 1,77 \cdot 10^{-30}$		

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

Tabulka 2: Teoretické vibrace pro aminopyrazin

vlnčet vibrace (cm <sup>-1</sup> )	symetrie	relativní intenzita IR/RA	interpretace
194	A	2/0	γ RG, γ CCN
365	A	31/1	τ C-NH <sub>2</sub>
399	A	19/1	γ CNH, δ CCN
432	A	5/0	γ RG
467	A	83/1	ω NH <sub>2</sub> , γ RG
559	A	17/0	γ RG, γ CNH
586	A	3/3	δ RG
650	A	0/3	δ RG
773	A	1/0	γ CH, γ RG
844	A	14/0	γ CH, γ RG
871	A	0/9	δ RG, ν CN
913	A	0/0	γ CH, γ RG
970	A	0/0	γ CH
1011	A	11/5	δ RG, δ CH
1049	A	5/2	ρ NH <sub>2</sub> , ν RG
1079	A	3/5	δ CH, δ RG, δ NH <sub>2</sub>
1194	A	2/5	δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
1236	A	11/3	ν RG, δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
1326	A	0/2	δ CH, δ CNH, δ RG, ν RG
1330	A	20/2	δ CH, ν CN, δ CNH
1437	A	47/1	δ CNH, δ CH, ν RG
1488	A	13/2	ν RG, δ CNH, δ CH
1551	A	18/5	ν RG, δ CH, δ CNH
1587	A	4/6	ν RG, δ NH <sub>2</sub> , δ CH
1617	A	100/10	δ NH <sub>2</sub> , ν CN
2998	A	14/50	ν CH
3014	A	5/55	ν CH
3038	A	12/100	ν CH
3403	A	19/88	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>
3506	A	13/31	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>

Poznámka: Vibrace pyrazinového kruhu jsou označeny zkratkou RG.



Obrázek 6: Srovnání vypočtených teoretických hodnot vlnočtů (svislé čáry) a naměřeného Ramanova spektra vodného roztoku aminopyrazinu

Tabulka 3: Interpretace Ramanova spektra vodného roztoku aminopyrazinu

Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace	Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
209 w	γ RG, γ CCN	1070 m	δ CH, δ RG, δ NH <sub>2</sub>
408 w	γ CNH, δ CCN	1209 m	δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
582 w	δ RG	1325 w	δ CH, δ CNH, δ RG, ν RG
651 w	δ RG	1346 w	δ CH, ν CN, δ CNH
759 w	γ CH, γ RG	1434 w	δ CNH, δ CH, ν RG
838 sh	γ CH, γ RG	1483 m	ν RG, δ CNH, δ CH
868 s	δ RG, ν CN	1540 w	ν RG, δ CH, δ CNH
959 w	γ CH	1594 w	ν RG, δ NH <sub>2</sub> , δ CH
1015 m	δ RG, δ CH	1627 w	δ NH <sub>2</sub> , ν CN

*Poznámka: Vibrace pyrazinového kruhu jsou označeny zkratkou RG.*

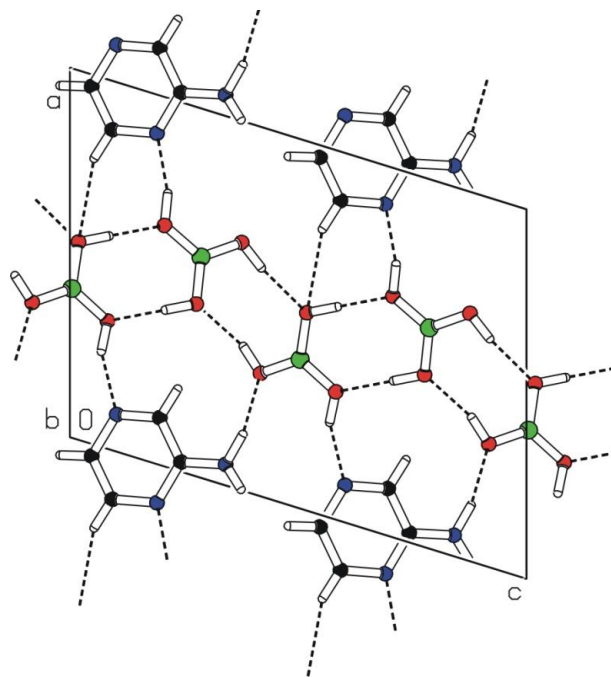
Jak je vidět z obrázku 6, vypočtené vlnočty vibrací dobře odpovídají naměřeným pásům. Je tedy možné tyto teoretické vlnočty vibrací využít k interpretaci vibračního spektra dále popsané nové látky.

## 6.1.2 Adukt aminopyrazin-kyselina boritá (1:2)

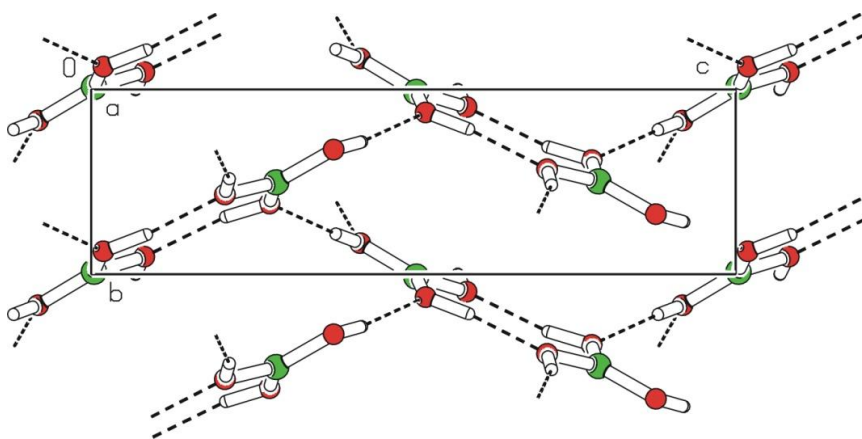
V rámci doplnění výsledků předchozích prací v naší skupině<sup>51</sup> byla dokončena charakterizace aduktu aminopyrazinu a kyseliny borité v poměru 1:2 (**AZBA**). Tento bezbarvý produkt vzniká ve formě jemných vláken.

### 6.1.2.1 Rentgenová strukturní analýza

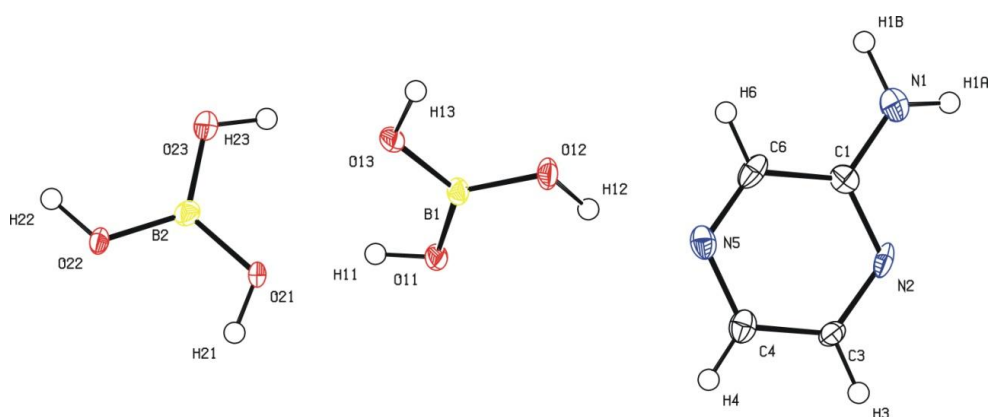
Adukt aminopyrazin-kyselina boritá (1:2) krystalizuje v jednoklonné prostorové grupě  $Pc$ ,  $a=10,2666(7)$ ; Å  $b=3,6452(3)$ ; Å  $c=13,292(1)$ ; Å  $\beta=107,219(3)^\circ$ ;  $V=475,13(6)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=2$ . Struktura se skládá z vrstev tvořených sítě molekul kyseliny borité propojených pomocí vodíkových vazeb typu O-H...O (2,681(3) – 2,763(3) Å). Tyto vrstvy jsou dále propojeny přes molekuly aminopyrazinu vodíkovými vazbami typu O-H...N (2,735(4) a 2,737(4) Å) a N-H...O (2,982(3) Å). Struktura obsahuje i slabou vodíkovou vazbu typu C-H...O (3,428(4) Å). Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 1, struktura je znázorněna na obrázcích 7 a 8, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 9 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 5. Tabulka 4 obsahuje srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v molekule aminopyrazinu s hodnotami získanými z krystalové struktury.



Obrázek 7: Struktura **AZBA**, pohled podle osy  $b$



Obrázek 8: Síť molekul kyseliny borité, pohled podle osy *a*



Obrázek 9: Číslování atomů v nezávislé části struktury **AZBA** a anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti

Tabulka 4: Vazebné délky a úhly ve struktuře **AZBA**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
C1-N2	1,336	1,324(4)	N1-C1-N2	117,4	118,4(3)
N2-C3	1,336	1,350(5)	N1-C1-C6	121,8	121,1(3)
C3-C4	1,388	1,371(5)	C6-C1-N2	120,8	120,5(3)
C4-N5	1,342	1,360(4)	C1-N2-C3	116,6	117,0(3)
N5-C6	1,322	1,304(5)	N2-C3-C4	122,6	122,6(3)
C6-C1	1,415	1,405(5)	C3-C4-N5	121,0	119,8(3)
C1-N1	1,375	1,336(5)	C4-N5-C6	117,1	117,8(3)
C3-H3	1,09	0,95	N5-C6-C1	121,9	122,3(3)
C4-H4	1,08	0,95			
C6-H6	1,09	0,95			
N1-H1A	1,01	0,85			
N1-H1B	1,01	1,04			

Tabulka 5: Vodíkové vazby ve struktuře **AZBA**

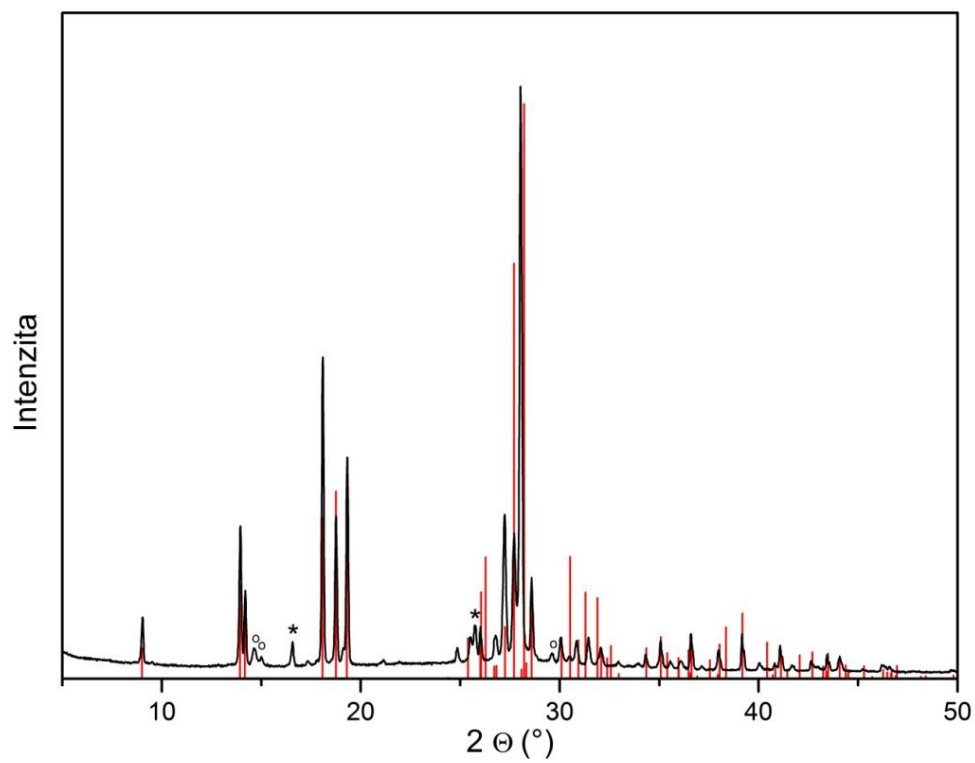
Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
N1–H1B...O11 <sup>a</sup>	1,04	1,96	2,982(3)	167
O11–H11...O21	0,90	1,86	2,740(3)	164
O12–H12...N5	0,93	1,87	2,737(4)	155
O13–H13...O22 <sup>b</sup>	0,92	1,76	2,681(3)	174
O21–H21...O12 <sup>c</sup>	0,92	1,81	2,722(3)	171
O22–H22...N2 <sup>d</sup>	0,94	1,81	2,735(4)	165
O23–H23...O13 <sup>e</sup>	0,91	1,87	2,763(3)	169
C3–H3...O13 <sup>f</sup>	0,95	2,54	3,428(4)	155

Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $x, 1-y, 1/2+z$ ; (b)  $x, 2-y, 1/2+z$ ; (c)  $x, 2-y, -1/2+z$ ; (d)  $1+x, 1-y, -1/2+z$ ; (e)  $x, -1+y, z$ ; (f)  $-1+x, y, z$ .

Jak je patrné z tabulky 4, geometrie molekuly aminopyrazinu ve struktuře **AZBA** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,039 Å pro vazbu C1-N3. Největší rozdíl v úhlu je 1,8° pro úhel C4-C3-N1. NH<sub>2</sub> skupina ve struktuře je nesymetrická, protože se pouze jeden z přítomných atomů vodíku účastní vodíkové vazby.

#### 6.1.2.2 Prášková RTG difrakce

**AZBA** vzniká ve formě jemných vláken a musel být mechanicky oddělen od výchozích látek, které krystalizují spolu s ním. Fázová čistota získaného produktu byla ověřována metodou práškové RTG difrakce. Změřený difraktogram byl porovnáván s teoretickým, vypočteným na základě vyřešené struktury. Jak je patrné z obrázku 10, získaná látka je i po mechanické separaci znečištěna malým množstvím reaktantů. Difrakční data jsou uvedena v příloze 2.1.

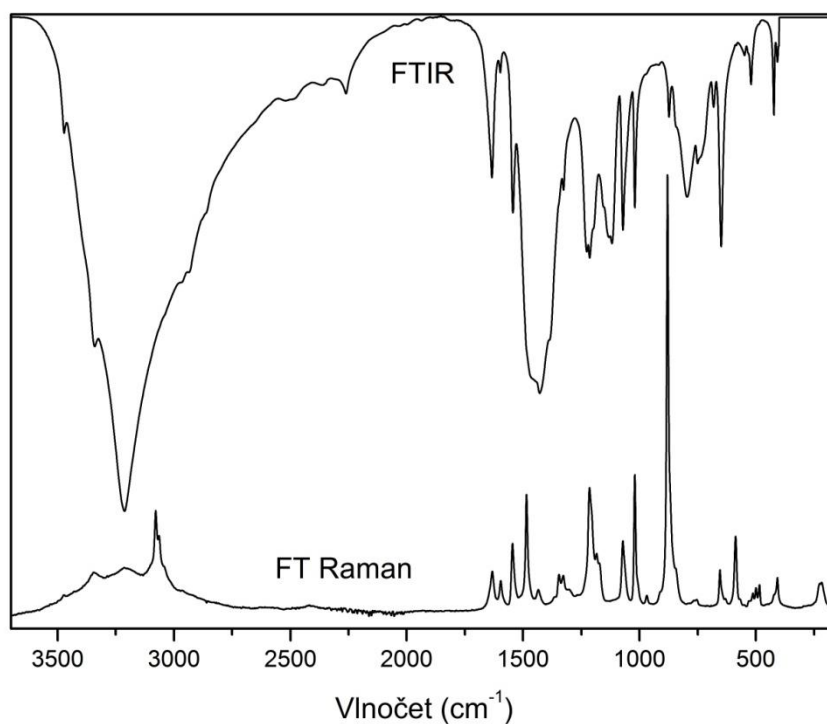


Obrázek 10: Srovnání teoretických (svlé čáry) a změřených difrakcí pro **AZBA**  
Difrakce označené \* pochází od aminopyrazinu, označené ° pochází od kyseliny borité.



### 6.1.2.3 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy aminopyrazinu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy kyseliny borité byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii boritanů<sup>52</sup>. Vibrační spektra **AZBA** jsou na obrázku 11, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 6. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje nenabitě molekuly **AZ** a **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**.



Obrázek 11: Infračervené a Ramanovo spektrum **AZBA**

Tabulka 6: Přiřazení vibračních projevů **AZBA**

IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	218 w	mřížkový mód		1184 w	?
407 w	407 w	γ CNH, δ CCN	1214 m	1215 m	δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
422 w		γ RG	1226 m		ν RG, δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
	484 w	ω NH <sub>2</sub> , γ RG	1326 w	1328 w	δ CH, ν CN, δ CNH
	499 w	δ OBO		1346 w	δ CH, δ CNH, δ RG, ν RG
	512 w	?	1428 s	1434 w	δ CNH, δ CH, ν RG
521 w		δ OBO		1485 m	ν RG, δ CNH, δ CH
548 w		γ RG, γ CNH	1544 m	1545 w	ν RG, δ CH, δ CNH
	587 m	δ RG	1598 w	1596 w	ν RG, δ NH <sub>2</sub> , δ CH
649	654 w	δ RG, δ BO <sub>3</sub>	1633 m	1632 w	δ NH <sub>2</sub> , ν CN
681 w		?	2261 w		?
750 w		γ OH	2363 w		?
795		γ CH, γ RG, γ OH		3064 w	ν CH
873 w	879 s	δ RG, ν CN		3078 w	ν CH
	969 w	γ CH	3210 sb	3215	ν O-H(...O), ν N-H(...O)
1020	1020	δ RG, δ CH	3340 s	3340	ν O-H(...O), ν O-H(...N), ν N-H
1071	1072	ρ NH <sub>2</sub> , ν RG	3472 w	3470 w	ν O-H(...O), ν O-H(...N), ν N-H
1118		δ CH, δ RG, δ NH <sub>2</sub>			

Poznámka: Vibrace pyrazinového kruhu jsou označeny zkratkou RG.

## 6.2 Sloučeniny odvozené od 3-amino-1,2,4-triazinu

Byla zkoumána sada systémů obsahujících 3-amino-1,2,4-triazin a vybrané anorganické a organické kyseliny (tabulky 7 – 9). Získané sloučeniny byly charakterizovány pomocí metod vibrační spektroskopie a práškové a monokrystalové RTG difrakce. Bylo zjištěno, že v kyselém prostředí dochází k adici molekuly vody nebo alkoholu na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia do polohy 4 a 5, za vzniku kationtu 3-amino-5-hydroxy( resp. alkoxy)-4,5-dihydrotriazinia. Bylo připraveno sedm nových látek obsahujících tyto kationty a u šesti z nich byla stanovena krystalová struktura. Čtyři z nich, dusičnan 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-NO<sub>3</sub>**), hydrogenoxalát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-HOx**), hydrogenmalonát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-HMal**) a sukcinát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-Suc**), byly připraveny z vodných roztoků, dvě další, dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (**MeHAMT-NO<sub>3</sub>**) a síran 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (**MeHAMT-SO<sub>4</sub>**), z methanolových a jedna, síran 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (**EtHAMT-SO<sub>4</sub>**) z ethanolového roztoku. V případě **HAMT-HMal** se nepodařilo připravit monokrystal hodný ke stanovení struktury. Fázová čistota produktů byla ověřována pomocí práškové RTG difrakce. Difrakční data jsou uvedena v příloze 2.

V mnoha případech nedocházelo ke krystalizaci, ale vznikal sklovitý produkt. Tyto produkty nemají jasně definované složení a byly dále studovány pouze okrajově.

*Tabulka 7: Studované systémy – vodné roztoky*

Kyselina	Poměr AMT:kyselina	Výsledek
HCl	1:1	Roztok tmavne
	1:2	Sklovitý produkt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2:1	Roztok tmavne
	1:1, 1:2	Sklovitý produkt
HNO <sub>3</sub>	1:1; 1:2	<b>HAMT-NO<sub>3</sub></b>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3:1; 2:1; 3:2; 1:1,1:2	Roztok tmavne
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	2:1; 1:1; 1:2	Roztok tmavne
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1; 1:1; 1:2	<b>AMT, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>
HCOOH	1:1	Roztok tmavne
(COOH) <sub>2</sub>	1:1	<b>HAMT-HOx</b>
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>HAMT-HMal</b>
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>HAMT-Suk</b>
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina glutarová</b>

*Tabulka 8: Studované systémy – methanolové roztoky*

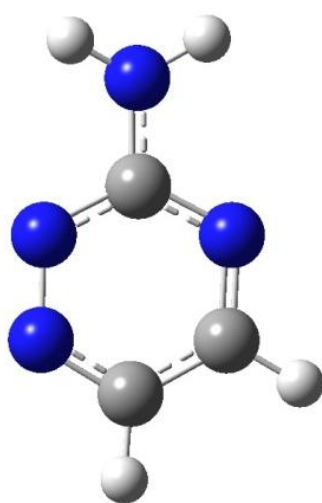
Kyselina	Poměr AMT:kyselina	Výsledek
HCl	1:1, 1:2	Sklovitý produkt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1, 2:1	<b>MeHAMT-SO<sub>4</sub></b>
HNO <sub>3</sub>	1:1; 1:2	<b>MeHAMT-NO<sub>3</sub></b>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	Roztok tmavne
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1:1	Roztok tmavne
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1	<b>AMT, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>
(COOH) <sub>2</sub>	1:1	<b>AMT, kyselina šťavelová</b>
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina malonová</b>
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina jantarová</b>
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina glutarová</b>

*Tabulka 9: Studované systémy – ethanolové roztoky*

Kyselina	Poměr AMT:kyselina	Výsledek
HCl	1:1, 1:2	Sklovitý produkt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1, 2:1	<b>EtHAMT-SO<sub>4</sub></b>
HNO <sub>3</sub>	1:1; 1:2	Sklovitý produkt
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	Roztok tmavne
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1:1	Roztok tmavne
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1	<b>AMT, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>
(COOH) <sub>2</sub>	1:1	<b>AMT, kyselina šťavelová</b>
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina malonová</b>
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina jantarová</b>
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	1:1	<b>AMT, kyselina glutarová</b>

### 6.2.1 Kvantově-chemické výpočty

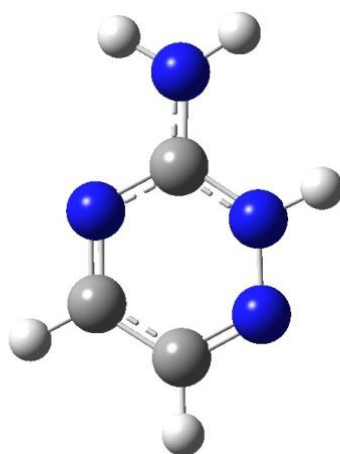
Byly provedeny kvantově-chemické výpočty pro nenabitou molekulu 3-amino-1,2,4-triazinu (Obrázek 12) i její kationt (1+) (Obrázek 13). Optimalizovaná nenabitá molekula má energii -335,7914 Hartree a kationt -336,1505 Hartree. Z možných jednou protonizovaných kationtů je energeticky nejvýhodnější kationt protonizovaný v poloze 2. Obě částice přísluší bodové grupě  $C_1$ , vodíkové atomy  $NH_2$  skupiny jsou opět vychýleny mimo rovinu molekuly. Také byl vypočten dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita obou částic. Optimalizované částice jsou na obrázcích, získané hodnoty fyzikálních veličin jsou uvedeny v tabulkách 10 a 11.



Obrázek 12: Optimalizovaná molekula 3-amino-1,2,4-triazinu

Tabulka 10: Dipólmoment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro 3-amino-1,2,4-triazin

Složky dipólmomentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
		-0,433546	0,982132
Celkový dipólmoment $\mu = 2,5286$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,23 \cdot 10^{-23}$	$4,41 \cdot 10^{-25}$	$8,46 \cdot 10^{-24}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$7,85 \cdot 10^{-28}$	$1,19 \cdot 10^{-28}$	$3,81 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxv}$	$\beta_{xvv}$
	$2,40 \cdot 10^{-30}$	$2,41 \cdot 10^{-31}$	$-7,28 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{yyv}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xvz}$
	$6,84 \cdot 10^{-31}$	$1,96 \cdot 10^{-34}$	$1,06 \cdot 10^{-35}$
	$\beta_{vyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{vzz}$
	$6,10 \cdot 10^{-36}$	$8,15 \cdot 10^{-32}$	$8,44 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	celková hyperpolarizibilita	
$2,48 \cdot 10^{-35}$	$\beta_{tot} = 2,61 \cdot 10^{-30}$		



Obrázek 13: Optimalizovaný kationt 3-amino-1,2,4-triazinia (1+)

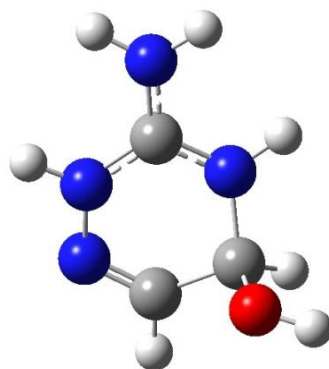
Tabulka 11: Dipóloment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro kationt 3-amino-1,2,4-triazinia (1+)

Složky dipólomentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	0,933953	2,52381	$7,81 \cdot 10^{-07}$
Celkový dipóloment $\mu = 2,3974$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,26 \cdot 10^{-23}$	$-4,38 \cdot 10^{-25}$	$8,98 \cdot 10^{-24}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$-4,66 \cdot 10^{-31}$	$1,57 \cdot 10^{-30}$	$4,44 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-1,27 \cdot 10^{-30}$	$-3,34 \cdot 10^{-34}$	$1,91 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{yyx}$	$\beta_{yxx}$
	$1,87 \cdot 10^{-31}$	$7,26 \cdot 10^{-38}$	$7,57 \cdot 10^{-38}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{zzz}$	$\beta_{zzz}$
	$4,06 \cdot 10^{-38}$	$-2,37 \cdot 10^{-32}$	$3,04 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	celková hyperpolarizibilita	
$3,87 \cdot 10^{-38}$	$\beta_{tot} = 1,12 \cdot 10^{-30}$		

Získaná hodnota celkové hyperpolarizibility odpovídá v případě nenabitě molekuly 3,2 násobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31}$  esu) a 1,4 násobku v případě kationtu. To poukazuje na potenciál využití 3-amino-1,2,4-triazinu v oblasti nelineární optiky jak ve formě nenabitě molekuly, tak i ve formě kationtu. Pro 3-amino-1,2,4-triazin ani pro jeho kationt nicméně nebyly připraveny žádné sloučeniny.

Dále byly pomocí kvantově chemických výpočtů optimalizovány geometrie a vypočteny dipólové momenty a hodnoty polarizibility a hyperpolarizibility pro produkty adice vody a alkoholů na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia, to znamená kationty 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT+**, obrázek 14), 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (**MeHAMT+**, obrázek 16) a 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (**EtHAMT+**, obrázek 18). Kationt **HAMT+**

má energii -412,6221 Hartree, **MeHAMT+** má energii -451,9347 Hartree a **EtHAMT+** má energii -491,2662 Hartree. Všechny kationty přísluší bodové grupě  $C_1$ . Získané hodnoty fyzikálních veličin jsou uvedeny v tabulkách 12, 15 a 18. Následně byly vypočteny vlnočty vibrací optimalizovaných kationtů a jejich intenzity v infračerveném a Ramanově spektru. Vlnočty vypočtených vibrací, jejich symetrie, relativní intenzita v infračerveném a Ramanově spektru a interpretace jsou uvedeny v tabulkách 13, 16 a 19.



Obrázek 14: Optimalizovaný kationt 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

Tabulka 12: Dipólmoment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro kationt 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

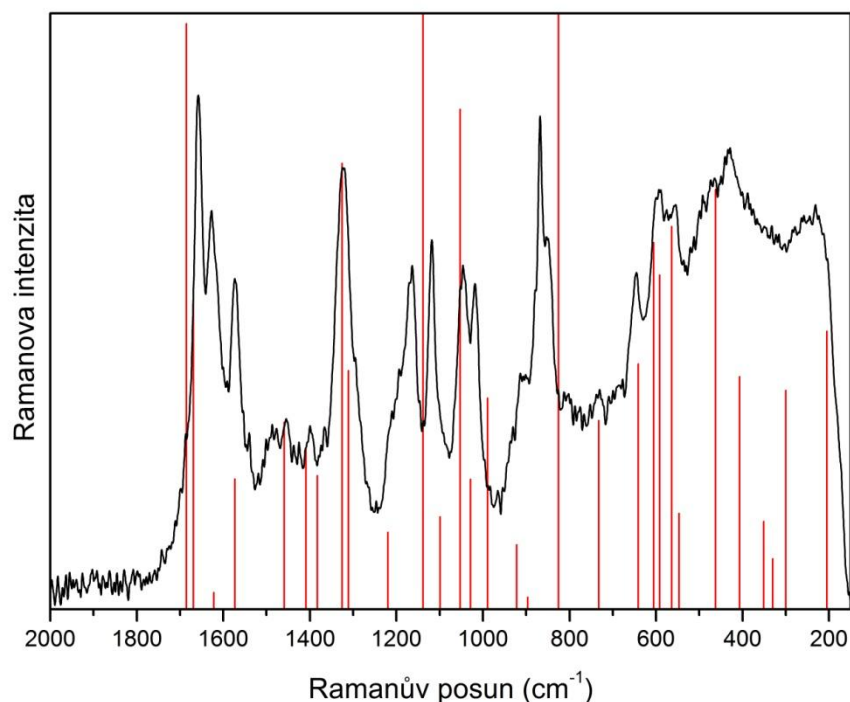
Složky dipólmomentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	1,34869	-1,39306	-0,629923
Celkový dipólmoment $\mu = 5,1819$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,24 \cdot 10^{-23}$	$1,69 \cdot 10^{-25}$	$9,61 \cdot 10^{-24}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$6,93 \cdot 10^{-25}$	$3,58 \cdot 10^{-25}$	$6,64 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxv}$	$\beta_{xvv}$
	$-1,17 \cdot 10^{-30}$	$-2,62 \cdot 10^{-31}$	$4,63 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{vvv}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xvz}$
	$-5,57 \cdot 10^{-31}$	$-3,20 \cdot 10^{-31}$	$1,18 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{vyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{vzz}$
	$-1,38 \cdot 10^{-31}$	$1,06 \cdot 10^{-31}$	$3,18 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	celková hyperpolarizibilita	
$-3,42 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 1,03 \cdot 10^{-30}$		

Získaná hodnota celkové hyperpolarizibility odpovídá 1,3 násobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31}$  esu). Dochází k mírnému snížení hodnoty celkové hyperpolarizibility oproti kationtu 3-amino-1,2,4-triazinia, nicméně i tento kationt má potenciál využití v NLO.

Tabulka 13: Teoretické vibrace pro kationt 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

vlnčet vibrace (cm <sup>-1</sup> )	symetrie	relativní intenzita IR/Ra	interpretace
98	A	1/2	γ RG
137	A	4/0	γ RG, τ C-OH
205	A	16/1	τ C-OH
300	A	4/1	γ NH <sub>2</sub> , γ N <sup>5</sup> H
330	A	33/0	ω NH <sub>2</sub>
351	A	3/0	τ C-NH <sub>2</sub>
407	A	1/1	ρ NH <sub>2</sub>
463	A	1/2	δ CNC, γ NH, γ NH <sub>2</sub>
547	A	3/1	ν <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup> , γ NH <sub>2</sub>
564	A	2/2	δ NCN, δ CCN
591	A	30/2	ν <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
605	A	8/2	ν <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup> , δ NNC, δ NCC
641	A	7/2	δ RG, γ CH, ν <sub>s</sub> CNH
733	A	1/2	ν <sub>as</sub> CNH
825	A	7/12	ν NC, ν CC
897	A	1/0	γ CH
922	A	1/1	ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
989	A	2/3	ρ NH <sub>2</sub> , ν NC, ν CC
1028	A	1/2	ρ NH <sub>2</sub> , δ RG
1053	A	36/7	ν CO
1099	A	0/1	ν NN, ρ NH <sub>2</sub>
1138	A	10/10	ν RG
1220	A	13/1	δ COH
1311	A	7/5	δ NH, γ CH, ν NC
1325	A	0/9	δ CH
1383	A	3/3	δ CH, δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
1409	A	0/4	δ CH, δ NH, ν CC
1459	A	5/5	δ <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup>
1573	A	30/4	ν <sub>as</sub> NCN, δ NH <sub>2</sub>
1622	A	3/0	δ NH <sub>2</sub> , δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
1669	A	100/10	ν CN, δ NH <sub>2</sub>
1685	A	6/18	ν CN, δ NH
2961	A	1/67	ν CH
3058	A	1/83	ν CH
3407	A	32/62	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>
3421	A	24/52	ν NH
3436	A	23/77	ν NH
3505	A	21/33	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>
3612	A	24/100	ν OH

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.



Obrázek 15: Srovnání vypočtených teoretických hodnot vlnočtů (svislé čáry) a naměřeného Ramanova spektra vodného roztoku chloridu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

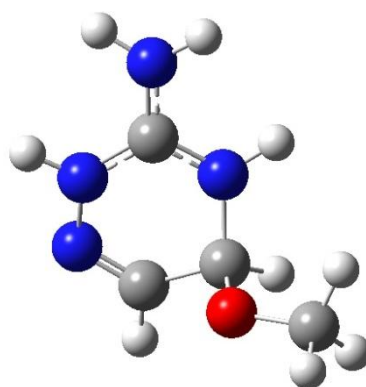
Jak je patrné z obrázku 15, vypočtené vlnočty vibrací poměrně dobře odpovídají pozorovaným pásům. Je tedy možné tyto teoretické vlnočty vibrací využít k interpretaci vibračního spektra dále popsaných nových látek. Interpretaci Ramanova spektra roztoku chloridu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (1+) popisuje tabulka 14.

Tabulka 14: Interpretace Ramanova spektra vodného roztoku chloridu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace	Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
231 m	$\tau$ C-OH	1046 m	$\nu$ CO
429 s	$\delta$ CNC, $\gamma$ NH, $\gamma$ NH <sub>2</sub>	1118 m	$\nu$ NN, $\rho$ NH <sub>2</sub>
555 m	$\delta$ NCN, $\delta$ CCN	1164 m	$\nu$ RG
593 m	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup>	1325 s	$\delta$ NH, $\gamma$ CH, $\nu$ NC
645 m	$\delta$ RG, $\gamma$ CH, $\gamma_s$ CNH	1400 w	$\delta$ CH, $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
730 w	$\gamma_{as}$ CNH	1455 w	$\delta$ CH, $\delta$ NH, $\nu$ CC,
853 m	$\nu$ RG, $\delta$ COH	1573 m	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
868 s	$\nu$ RG, $\delta$ COH	1627 m	$\nu$ CN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
913 w	$\nu$ RG, $\rho$ NH <sub>2</sub>	1658 s	$\nu$ CN, $\delta$ NH
1018 m	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NC, $\nu$ CC		

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.





Obrázek 16: Optimalizovaný kationt 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

Tabulka 15: Dipóloment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro kationt 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

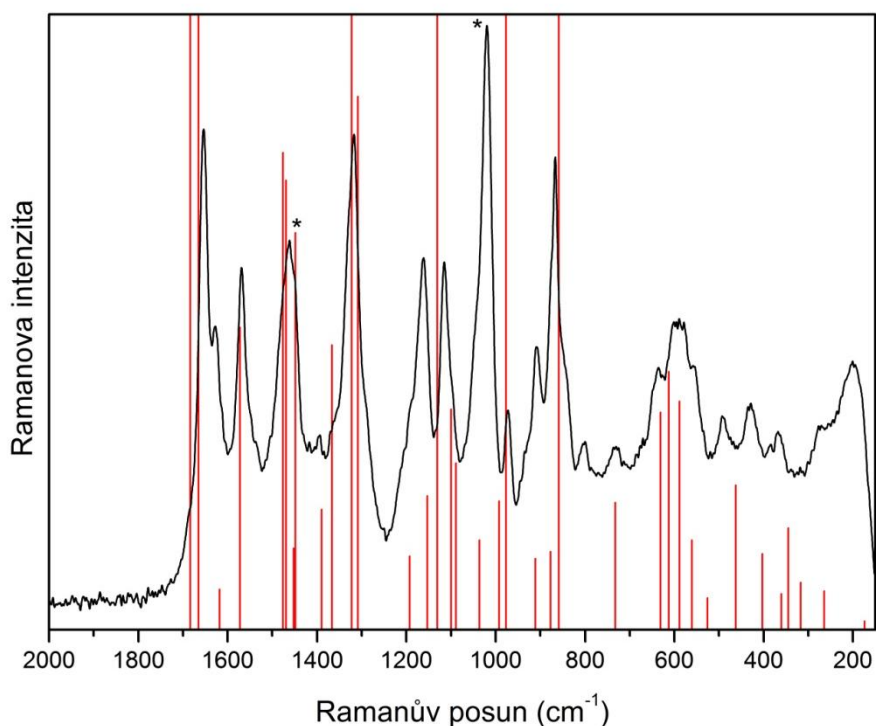
Složky dipólomentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-1,20542	-1,75672	0,636509
Celkový dipóloment $\mu = 5,6517$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,38 \cdot 10^{-23}$	$8,02 \cdot 10^{-25}$	$1,19 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$1,04 \cdot 10^{-24}$	$-8,15 \cdot 10^{-26}$	$8,40 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$
	$-7,41 \cdot 10^{-32}$	$7,15 \cdot 10^{-31}$	$3,28 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyx}$
	$-6,82 \cdot 10^{-31}$	$3,13 \cdot 10^{-31}$	$1,66 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$3,93 \cdot 10^{-31}$	$-7,20 \cdot 10^{-32}$	$2,82 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	celková hyperpolarizibilita	
$5,02 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 1,22 \cdot 10^{-30}$		

Získaná hodnota celkové hyperpolarizibility odpovídá 1,6 násobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31}$  esu). Hodnota celkové hyperpolarizibility je v tomto případě vyšší než pro kationty 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia i 3-amino-1,2,4-triazinia.

Tabulka 16: Teoretické vibrace pro kationt 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

Vlnočet vibrace (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/Ra	Interpretace
68	A	0/100	τ C-OCH <sub>3</sub>
105	A	1/26	τ O-CH <sub>3</sub>
132	A	1/17	τ O-CH <sub>3</sub> , γ RG
174	A	1/2	τ O-CH <sub>3</sub>
264	A	1/6	γ RG
317	A	34/5	ω NH <sub>2</sub>
345	A	3/11	ν <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup> , γ NH <sub>2</sub>
360	A	1/4	τ C-NH <sub>2</sub> , ν <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup>
403	A	1/7	δ NCN
463	A	1/11	γ NH, τ C-NH <sub>2</sub>
526	A	6/2	γ NH, τ C-NH <sub>2</sub>
561	A	2/5	γ NH, δ RG
588	A	24/13	ν <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
612	A	9/13	ν <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup> , δ RG
631	A	7/11	γ CN <sub>3</sub> , δ RG
733	A	1/5	γ CN <sub>3</sub>
858	A	4/22	ν RG
877	A	0/3	γ CH
911	A	1/2	ρ NH <sub>2</sub> , γ CH, ν NC, ν NN
977	A	8/24	ν <sub>s</sub> COC, γ CH
992	A	2/3	ρ NH <sub>2</sub> , ν NC, ν CC
1036	A	1/2	ρ NH <sub>2</sub> , δ RG
1089	A	41/4	ρ NH <sub>2</sub> , ν <sub>as</sub> COC, ν CN
1100	A	21/5	ρ NH <sub>2</sub> , ν <sub>as</sub> COC, ν NN
1131	A	5/19	ν RG
1153	A	1/3	ρ CH <sub>3</sub>
1193	A	8/1	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1309	A	4/9	δ NH, δ CH, δ CH
1322	A	0/11	δ CH, δ NH
1367	A	6/5	δ CH
1390	A	1/2	δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup> , δ CH, δ CH, ν CN
1449	A	6/6	δ <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup> , δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> , δ CH
1452	A	1/1	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup> , δ CH
1470	A	3/6	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1476	A	2/7	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1572	A	31/4	ν <sub>as</sub> NCN, δ NH <sub>2</sub> , δ CH
1618	A	4/0	δ NH <sub>2</sub> , δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
1665	A	100/9	ν CN, δ NH <sub>2</sub> , δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
1684	A	6/17	ν CN, δ NH, δ CH
2894	A	6/21	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
2925	A	2/16	ν CH
2957	A	4/7	ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
3025	A	0/13	ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
3060	A	1/16	ν CH
3408	A	33/10	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , ν <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
3428	A	26/4	ν <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup>
3437	A	20/12	ν <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
3507	A	20/4	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.



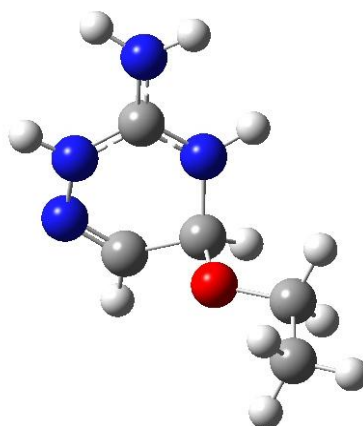
Obrázek 17: Srovnání vypočtených teoretických hodnot vlnočtů (svislé čáry) a naměřeného Ramanova spektra methanolového roztoku chloridu 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+). Pásky označené \* přísluší rozpouštědлу.

Jak je patrné z obrázku 17, vypočtené vlnočty vibrací poměrně dobře odpovídají naměřeným pásmům. Je tedy možné tyto teoretické vlnočty vibrací využít k interpretaci vibračního spektra dále popsaných nových látek. Interpretaci Ramanova spektra roztoku popisuje tabulka 17.

Tabulka 17: Interpretace Ramanova spektra vodného roztoku chloridu 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace	Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
201 w	$\tau$ O-CH <sub>3</sub>	866 s	$\nu$ RG
271 w	$\gamma$ RG	909 m	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CH, $\nu$ RG
368 w	$\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub>	972 w	$\nu_s$ COC, $\gamma$ CH
384 w	$\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup>	1019 vs	<b>rozp.</b> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG
429 w	$\delta$ NCN	1115 m	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ COC, $\nu$ NN
493 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub>	1161 m	$\nu$ RG
558 w	$\gamma$ NH, $\delta$ RG	1317 s	$\delta$ CH, $\delta$ NH
579 m	$\gamma$ NH	1394 sh	$\delta$ CH
589 m		1417 w	$\delta_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH, $\nu$ CN
601 m	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG	1462 s	<b>rozp.</b> , $\delta$ CH <sub>3</sub>
636 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ RG	1569 m	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
731 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub>	1627 m	$\nu$ CN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
800 w	?	1654 s	$\nu$ CN, $\delta$ NH, $\delta$ CH

Poznámka: Vibrační projevy označené **rozp.** náleží methanolu. Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.



Obrázek 18: Optimalizovaný kationt 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

Tabulka 18: Dipólmoment, polarizibilita a hyperpolarizibilita pro kationt 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

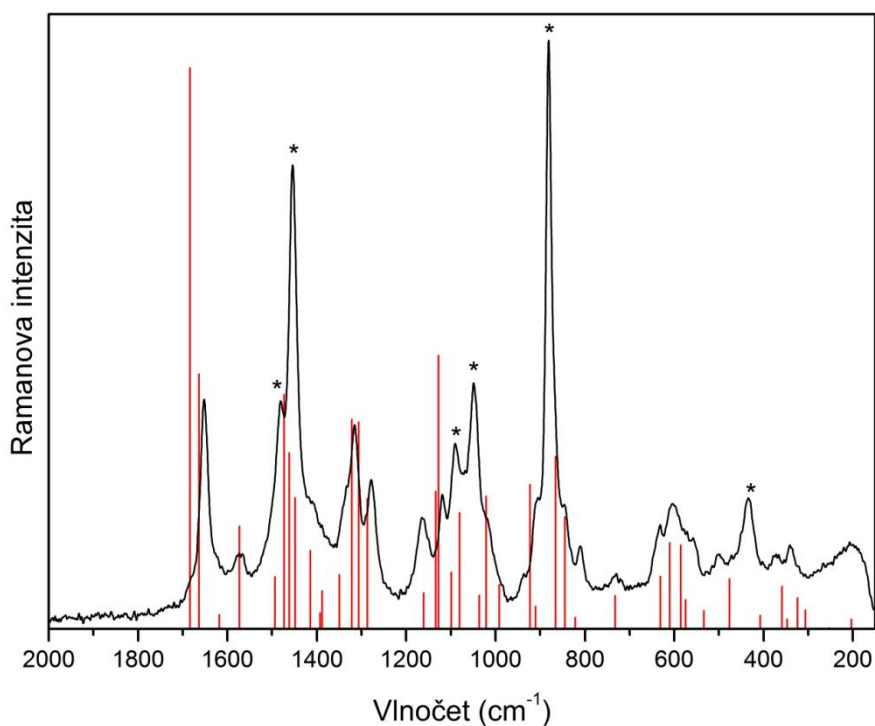
Složky dipólmomentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-1,65051	-1,75329	0,701325
Celkový dipólmoment $\mu = 6,3747$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,56 \cdot 10^{-23}$	$1,01 \cdot 10^{-24}$	$1,35 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$1,30 \cdot 10^{-24}$	$-2,44 \cdot 10^{-26}$	$1,06 \cdot 10^{-23}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xyx}$	$\beta_{yxx}$
	$-1,02 \cdot 10^{-30}$	$5,87 \cdot 10^{-31}$	$5,41 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-2,28 \cdot 10^{-31}$	$3,95 \cdot 10^{-31}$	$1,03 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{vzz}$
	$5,27 \cdot 10^{-31}$	$-2,62 \cdot 10^{-31}$	$-1,56 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	celková hyperpolarizibilita	
$4,66 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 1,61 \cdot 10^{-30}$		

Získaná hodnota celkové hyperpolarizibility odpovídá zhruba dvojnásobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot}=7,80 \cdot 10^{-31}$  esu), dochází tedy k dalšímu zvýšení oproti ostatním kationtům.

Tabulka 19: Teoretické vibrace pro kationt 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

vlnčet vibrace (cm <sup>-1</sup> )	symetrie	relativní intenzita IR/Ra	interpretace
49	A	0/100	$\tau$ O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
61	A	0/69	$\tau$ C-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
92	A	0/47	$\gamma$ RG
149	A	1/10	$\gamma$ RG
203	A	0/6	$\delta$ COC, $\tau$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
253	A	0/0	$\tau$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
306	A	29/7	$\omega$ NH <sub>2</sub>
324	A	6/11	$\nu_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ COC
347	A	3/3	$\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ NH <sup>RG</sup>
359	A	2/13	$\delta$ OCC, $\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ NH <sup>RG</sup>
408	A	1/3	$\delta$ NCN
476	A	2/11	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG
534	A	3/3	$\nu_{as}$ NH <sup>RG</sup> , C-NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG
575	A	6/5	$\gamma$ NH, $\delta$ RG
586	A	23/14	$\nu_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG
610	A	11/14	$\nu_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG
631	A	5/8	$\gamma$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ RG, $\gamma$ N <sup>2</sup> H
733	A	1/4	$\gamma$ CN <sub>3</sub>
821	A	0/1	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ CH <sub>2</sub>
845	A	2/11	$\nu_s$ COC, $\gamma$ CH, $\delta$ CCH, $\nu$ RG
865	A	4/17	$\gamma$ CH, $\nu$ NC, $\nu$ CC, $\rho$ CH <sub>3</sub>
910	A	1/2	$\gamma$ CH, $\nu$ NC, $\nu$ NN, $\rho$ NH <sub>2</sub>
923	A	3/13	$\gamma$ CH, $\nu$ OC, $\nu$ RG
991	A	3/4	$\nu$ CC, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NC, $\nu$ NN
1021	A	6/10	$\nu$ CC, $\nu$ OC
1036	A	1/3	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG
1080	A	67/8	$\nu_{as}$ COC, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CN, $\nu$ NC
1099	A	14/4	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NN, $\nu$ NC
1128	A	3/18	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CC, $\nu$ RG
1134	A	7/9	$\nu$ RG, $\nu$ CO, $\rho$ CH <sub>3</sub>
1161	A	2/2	$\rho$ CH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub>
1287	A	0/7	$\gamma$ CH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub>
1306	A	3/11	$\delta$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH, $\nu$ RG
1321	A	0/11	$\delta$ CH, $\delta$ NH <sup>RG</sup>
1349	A	10/3	$\delta$ CH, $\omega$ CH <sub>2</sub>
1388	A	1/2	$\delta_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH, $\nu$ CN
1393	A	0/1	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
1415	A	2/4	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
1449	A	5/6	$\delta_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH
1462	A	2/8	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
1473	A	1/10	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1494	A	1/2	$\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
1573	A	31/4	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ CH, $\delta$ NH
1618	A	4/1	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
1664	A	100/9	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CN $\delta_s$ , NH <sup>RG</sup>
1684	A	6/18	$\nu$ CN, $\delta$ CH, $\delta$ NH
2881	A	7/16	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
2919	A	5/19	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ CH
2921	A	2/24	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2924	A	1/11	$\nu$ CH
2985	A	2/13	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
2992	A	3/6	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
3059	A	1/16	$\nu$ CH
3408	A	33/10	$\nu_s$ NH <sub>2</sub>
3429	A	25/4	$\nu_{as}$ NH <sup>RG</sup>
3439	A	20/11	$\nu_s$ NH <sup>RG</sup>
3508	A	20/4	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.



Obrázek 19: Srovnání vypočtených teoretických hodnot vlnočtů (svislé čáry) a naměřeného Ramanova spektra ethanolového roztoku chloridu 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+). Pásky označené \* přísluší rozpouštědлу.

Jak je patrné z obrázku 19, vypočtené vlnočty vibrací poměrně dobře odpovídají naměřeným pásům. Je tedy možné tyto teoretické vlnočty vibrací využít k interpretaci vibračního spektra dále popsaných nových látek. Interpretaci Ramanova spektra roztoku popisuje tabulka 20.

Tabulka 20: Interpretace Ramanova spektra vodného roztoku chloridu 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (1+)

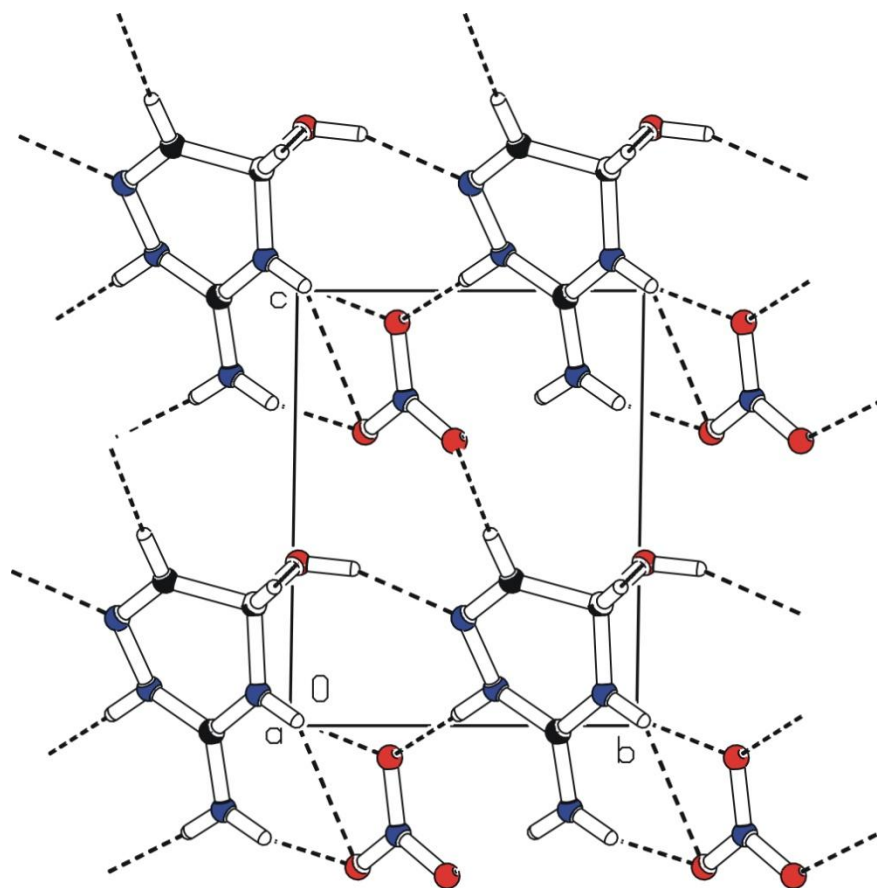
Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace	Ramanův posun (cm <sup>-1</sup> )	Interpretace
207 w	$\delta$ COC, $\tau$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1020 sh	v CC, v OC
341 w	$\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ COC	1049 m	<b>rozp.</b>
372 w	$\delta$ OCC, $\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup>	1090 m	<b>rozp.</b> , $\nu_{as}$ COC, $\rho$ NH <sub>2</sub> , v RG
434 w	<b>rozp.</b>	1119 w	$\delta$ CH <sub>3</sub> , v CC, v RG
499 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG	1165 w	$\rho$ CH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub>
604 w	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG	1278 w	<b>rozp.</b> , $\gamma$ CH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub>
631 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ RG, $\gamma$ N <sup>2</sup> H	1315 m	$\delta$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH, v RG
730 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub>	1412 sh	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
810 w	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ CH <sub>2</sub>	1454 s	<b>rozp.</b> , $\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
846 sh	$\nu_s$ COC, $\gamma$ CH, $\delta$ CCH, v RG	1481 m	<b>rozp.</b> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
881 vs	<b>rozp.</b> , $\gamma$ CH, v RG, $\rho$ CH <sub>3</sub>	1574 w	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ CH, $\delta$ NH
908 sh	$\gamma$ CH, v OC, v RG	1652 m	v CN, $\delta$ CH, $\delta$ NH

Poznámka: Vibrační projevy označené **rozp.** náleží ethanolu. Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

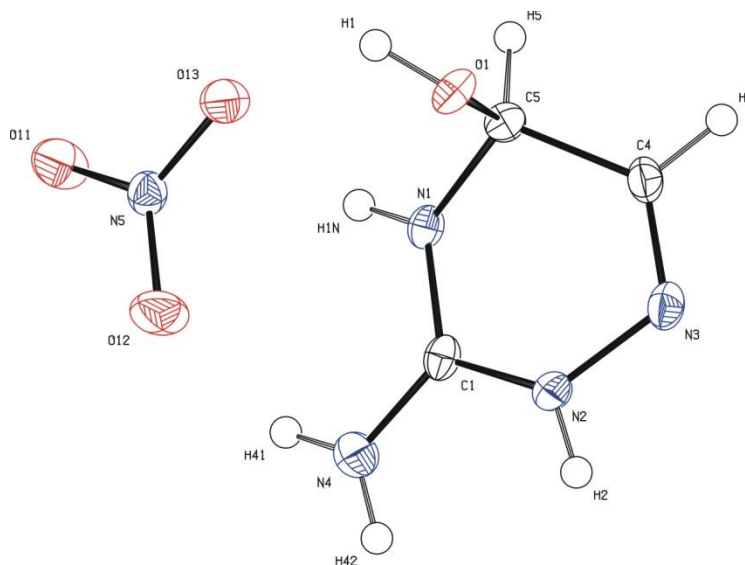
## 6.2.2 Dusičnan 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia

### 6.2.2.1 Rentgenová strukturní analýza

Dusičnan 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-NO3**) krystalizuje v triklinické prostorové grupě *P1*,  $a=4,4178(3)$ ; Å  $b=5,6397(4)$ ; Å  $c=7,0615(4)$ ; Å  $\alpha=88,382(3)^\circ$ ;  $\beta=84,460(3)^\circ$ ;  $\gamma=83,227(3)^\circ$ ;  $V=173,87(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=1$ . Ke každému dusičnanovému aniontu ve struktuře jsou vázány dva kationty, jeden pomocí dvou vodíkových vazeb typu N-H $\cdots$ O (2,843(2) a 2,854(2) Å) a druhý pomocí jedné vodíkové vazby typu N-H $\cdots$ O (2,943(2) Å) a jedné třístředové vodíkové vazby mezi N1H1n skupinou kruhu a dvěma kyslíkovými atomy aniontu. Opakováním tohoto motivu vznikají planární vrstvy. Jednotlivé vrstvy jsou vzájemně propojeny pomocí vodíkových vazeb typu O-H $\cdots$ N (2,906(2) Å) mezi OH skupinou jednoho kationtu a dusíkovým atomem z kruhu druhého. Struktura obsahuje i slabé vodíkové vazby typu C-H $\cdots$ O (3,251(2) a 3,541(2) Å). Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 2, struktura je znázorněna na obrázku 20, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 21 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 22. Tabulka 21 obsahuje srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia s hodnotami získanými z krystalové struktury. Při krystalizaci dochází ke spontánní separaci enantiomerů kationtu do pravo- a levotočivých krystalů **HAMT-NO3**.



Obrázek 20: Struktura **HAMT-NO<sub>3</sub>**, pohled podle osy *a*



Obrázek 21: Číslování atomů v nezávislé části struktury **HAMT-NO<sub>3</sub>** a anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti



Tabulka 21: Vazebné délky a úhly ve struktuře **HAMT-NO3**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N2-N3	1,382	1,391(2)	N3-N2-C1	124,4	121,3(1)
N2-C1	1,340	1,347(2)	N2-C1-N1	117,2	117,9(1)
C1-N1	1,337	1,330(2)	C1-N1-C5	121,2	119,7(1)
N1-C5	1,470	1,447(2)	N1-C5-C4	107,2	107,0(1)
C5-C4	1,510	1,499(2)	C5-C4-N3	124,2	122,6(1)
C4-N3	1,274	1,271(2)	C4-N3-N2	116,5	116,2(1)
C1-N4	1,337	1,322(2)	N2-C1-N4	120,8	119,4(1)
C5-O1	1,403	1,413(2)	N1-C1-N4	121,9	122,7(1)
N2-H2	1,01	0,83	N1-C5-O1	111,6	112,7(1)
N1-H1	1,01	0,84	C4-C5-O1	107,8	105,4(1)
C5-H5	1,09	1,00			
C4-H4	1,08	0,95			
N4-H	1,00	0,87			
O1-H1o	0,96	0,89			

Tabulka 22: Vodíkové vazby ve struktuře **HAMT-NO3**

Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
O1-H1...N3 <sup>a</sup>	0,89	2,05	2,906(2)	161
N1-H1n...O12	0,84	2,57	3,268(2)	141
N1-H1n...O13	0,84	2,06	2,878(2)	164
N2-H2...O13 <sup>b</sup>	0,83	2,06	2,843(2)	158
N4-H41...O12	0,88	2,11	2,943(2)	159
N4-H42...O11 <sup>b</sup>	0,86	2,00	2,854(2)	175
C4-H4...O11 <sup>c</sup>	0,95	2,32	3,251(2)	166
C5-H5...O1 <sup>d</sup>	1,00	2,56	3,541(2)	167

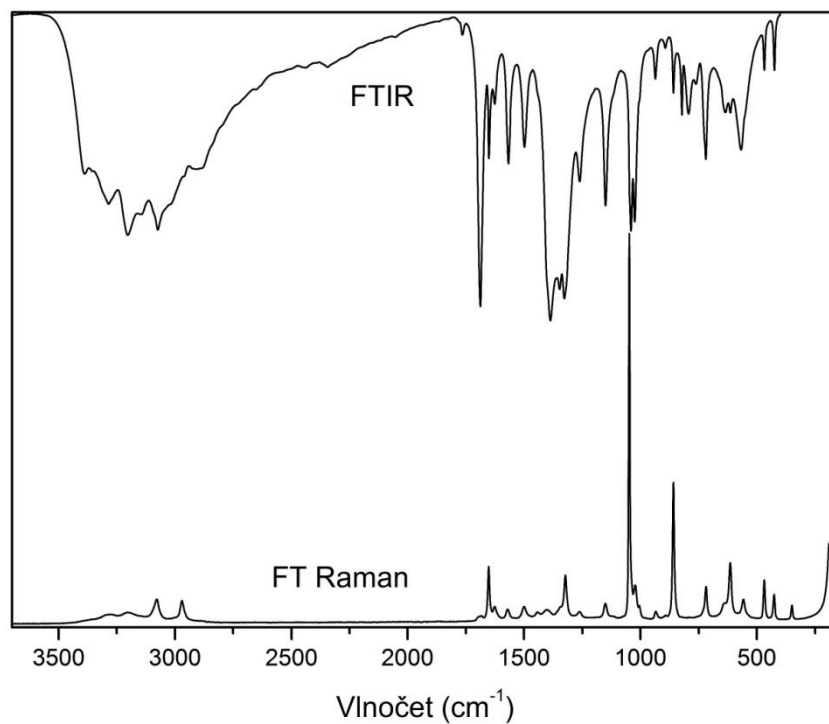
Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $x, 1+y, z$ ; (b)  $-1+x, -1+y, z$ ; (c)  $x, -1+y, 1+z$ ; (d)  $1+x, y, z$ .

Jak je patrné z tabulky 21, geometrie molekuly 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia ve struktuře **HAMT-NO3** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,023 Å pro vazbu N4-C5. Největší rozdíl v úhlu je 3,1° pro úhel N1-N2-C3.

### 6.2.2.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii

anorganických aniontů<sup>53</sup>. Vibrační spektra **HAMT-NO3** jsou na obrázku 22, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 23. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje kationt **HAMT(1+)** a dusičnanový aniont.



Obrázek 22: Infračervené a Ramanovo spektrum **HAMT-NO3**

Tabulka 23: Přiřazení vibračních projevů **HAMT-NO3**

IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	168 w	mřížkový mód	1150 m	1151 w	v RG
	188 w	$\tau$ C-OH	1262 m	1262 w	$\delta$ COH
	349 w	$\omega$ NH <sub>2</sub>	1327 s	1323 w	$\delta$ NH, $\gamma$ CH, v NC
424 w	426 w	$\rho$ NH <sub>2</sub>	1348 s		$\nu_3$ (NO <sub>3</sub> )
468 w	468 w	$\delta$ CNC, $\gamma$ NH, $\gamma$ NH <sub>2</sub>	1387 s		$\nu_3$ (NO <sub>3</sub> )
	558 w	$\delta$ NCN, $\delta$ CCN		1402 w	$\delta$ CH, $\delta$ NH, v CC
568 m		$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup>	1498 m	1500 w	$\delta_{as}$ NH <sup>RG</sup>
614 w	614 w	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ NNC, $\delta$ NCC	1567 m	1571 w	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
636 w	641 sh	$\delta$ RG, $\gamma$ CH, $\gamma_s$ CNH	1626 w	1626 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
719 m	718 w	$\nu_4$ (NO <sub>3</sub> ), $\nu_{as}$ CNH	1651 m	1652 w	v CN, $\delta$ NH
762 w		?	1687 s		v CN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
793 w		$\gamma$ NH	1765 w		?
822 w		$\nu_2$ (NO <sub>3</sub> )		2970 w	v CH
858 w	859 m	v RG, $\delta$ COH	3073 sb	3078 w	v CH
893 w		$\gamma$ CH	3203 sb	3202 w	v N-H(...O)
936 w	935 w	v RG, $\rho$ NH <sub>2</sub>	3285 sb	3272 w	v N-H(...O)
1025 m	1023 w	v CO	3388 mb		v N-H(...O), v O-H(...N)
1041 m	1048 s	$\nu_1$ (NO <sub>3</sub> )			

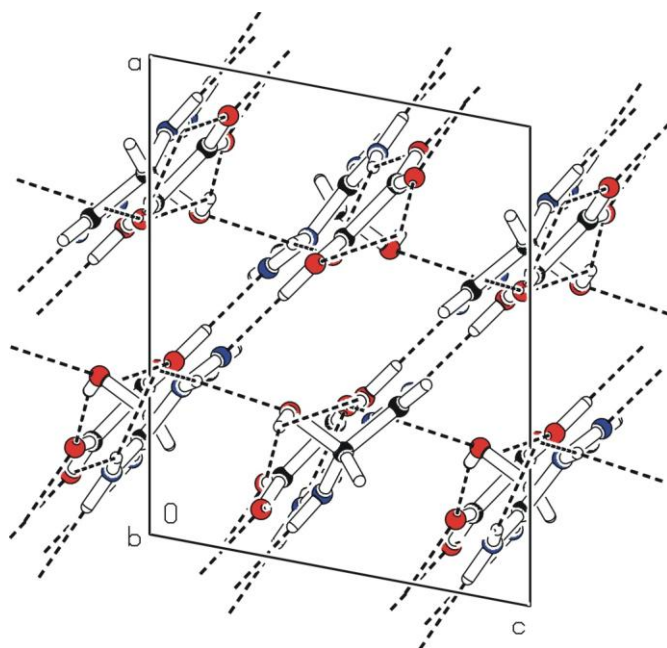
Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

## 6.2.3 Hydrogenoxalát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia

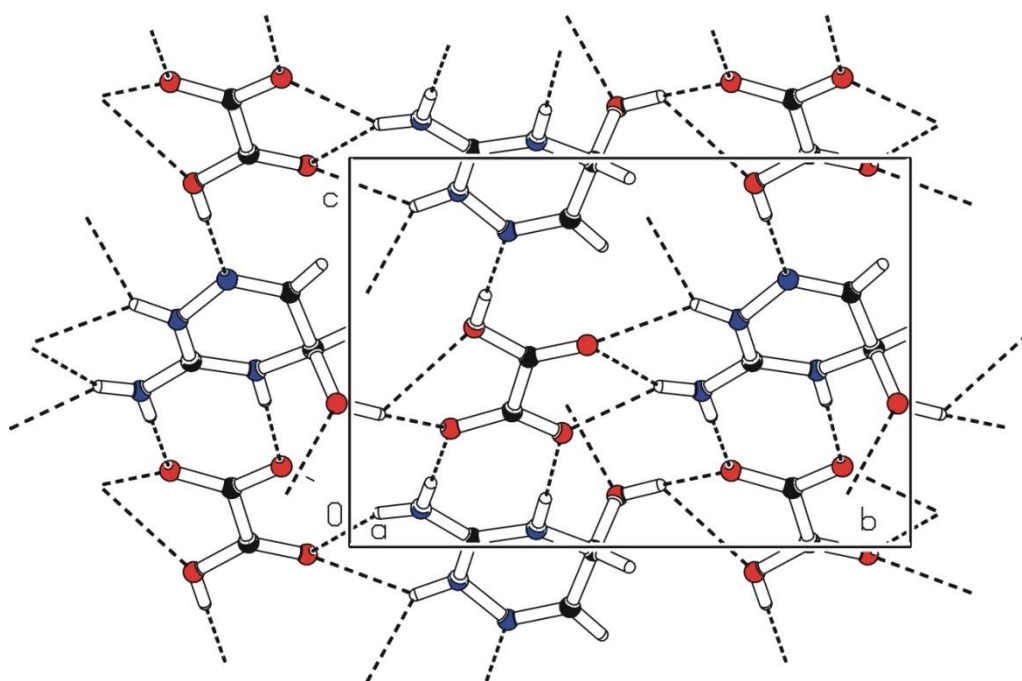
### 6.2.3.1 Rentgenová strukturní analýza

Hydrogenoxalát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-HOx**) krystalizuje v monoklinické prostorové grupě  $P2_1/c$ ,  $a=9,5518(3)$  Å;  $b=10,9690(3)$  Å;  $c=7,7197(3)$  Å;  $\beta=100,689(1)^\circ$ ;  $V=794,79(5)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ . Struktura je tvořena vrstvami střídajících se kationtů báze a hydrogenoxalátových aniontů. Každý hydrogenoxalátový aniont se ve struktuře váže ke čtyřem kationtům. Jeden je vázán pomocí dvou vodíkových vazeb typu N-H...O (2,801(1) a 2,809(1) Å) k deprotonované karboxylové skupině aniontu. Druhý je vázán třířadovou vodíkovou vazbou mezi OH skupinou kationtu a kyslíkovými atomy O3 a O5 aniontu. Třetí je vázán vodíkovou vazbou typu N-H...O (3,020(1) Å) a třířadovou vodíkovou vazbou typu N-H...O (2,849(1) a 3,145(1)). Čtvrtý je vázán jednou vodíkovou vazbou typu O-H...N (2,722(1) Å). Jednotlivé vrstvy jsou vzájemně propojeny pomocí třířadových vodíkových vazeb mezi NH skupinou jednoho kationtu, kyslíkovým atomem OH skupiny druhého kationtu a kyslíkovým atomem O2 aniontu. Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 2 struktura je znázorněna na obrázcích 23 a 24, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 25 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 25. Tabulka 24 obsahuje

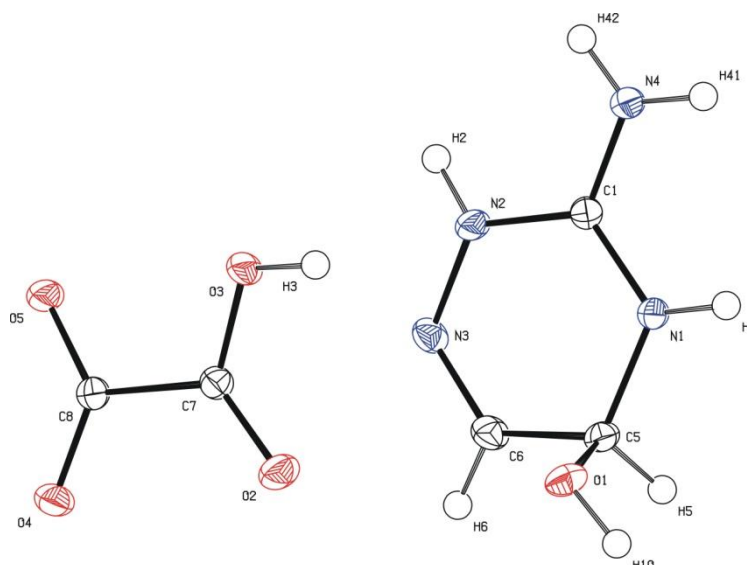
srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia s hodnotami získanými z krystalové struktury. Struktura **HAMT-HOx** je centrosymetrická a obsahuje oba enantiomery kationtu.



Obrázek 23: Struktura **HAMT-HOx**, pohled podle osy *b*



Obrázek 24: Struktura **HAMT-HOx**, jedna vrstva, pohled podle osy *a*



Obrázek 25: Číslování atomů v nezávislé části struktury **HAMT-HOx** a anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti

Tabulka 24: Vazebné délky a úhly ve struktuře **HAMT-HOx**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N2-N3	1,382	1,382(1)	N3-N2-C1	124,4	122,4(1)
N2-C1	1,340	1,354(1)	N2-C1-N1	117,2	118,7(1)
C1-N1	1,337	1,328(1)	C1-N1-C5	121,2	122,6(1)
N1-C5	1,470	1,453(1)	N1-C5-C6	107,2	108,7(1)
C5-C6	1,510	1,500(2)	C5-C6-N3	124,2	124,7(1)
C6-N3	1,274	1,273(2)	C6-N3-N2	116,5	117,9(1)
C1-N4	1,337	1,313(2)	N2-C1-N4	120,8	119,5(1)
C5-O1	1,403	1,409(1)	N1-C1-N4	121,9	121,8(1)
N2-H2	1,01	0,89	N1-C5-O1	111,6	111,1(1)
N1-H1	1,01	0,90	C6-C5-O1	107,8	108,4(1)
C5-H5	1,09	0,95			
C6-H6	1,08	0,93			
N4-H41	1,00	0,88			
N4-H42	1,00	0,86			
O1-H10	0,96	0,91			

Tabulka 25: Vodíkové vazby ve struktuře **HAMT-HOx**

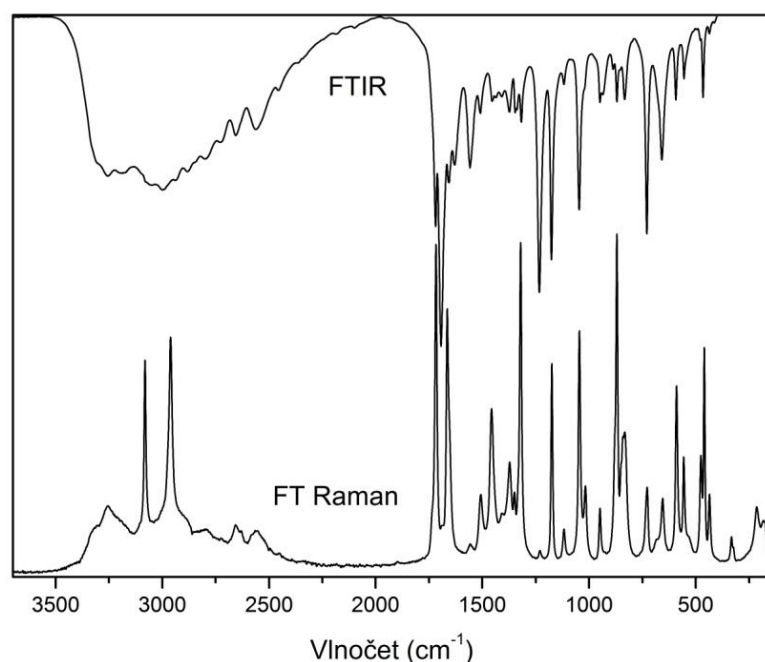
Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
N1–H1...O4 <sup>a</sup>	0,90	1,90	2,801(1)	178
O1–H1o...O3 <sup>b</sup>	0,91	2,58	3,085(1)	116
O1–H1o...O5 <sup>b</sup>	0,91	1,82	2,689(1)	160
N2–H2...O2 <sup>c</sup>	0,89	2,28	3,020(1)	141
N2–H2...O1 <sup>d</sup>	0,89	2,22	2,897(1)	133
O3–H3...N3 <sup>e</sup>	0,90	1,82	2,722(1)	180
N4–H41...O5 <sup>a</sup>	0,88	1,92	2,809(1)	179
N4–H42...O2 <sup>c</sup>	0,86	2,40	3,145(1)	146
N4–H42...O4 <sup>c</sup>	0,86	2,14	2,849(1)	139

Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $1+x,y,z$ ; (b)  $1-x,-1/2+y,3/2-z$ ; (c)  $1-x,1/2+y,3/2-z$ ; (d)  $x,1/2-y,-1/2+z$ ; (e)  $x,y,1+z$ .

Jak je patrné z tabulky 24, geometrie kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia ve struktuře **HAMT-HOx** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,024 Å pro vazbu C1-N4. Největší rozdíl v úhlu je 2,0° pro úhel N3-N2-C1.

### 6.2.3.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii dikarboxylových kyselin<sup>54</sup>. Vibrační spektra **HAMT-HOx** jsou na obrázku 26, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 26. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje kationt **HAMT(1+)** a hydrogenoxalátový aniont.



Obrázek 26: Infračervené a Ramanovo spektrum **HAMT-HOx**

Tabulka 26: Přiřazení vibračních projevů **HAMT-HOx**

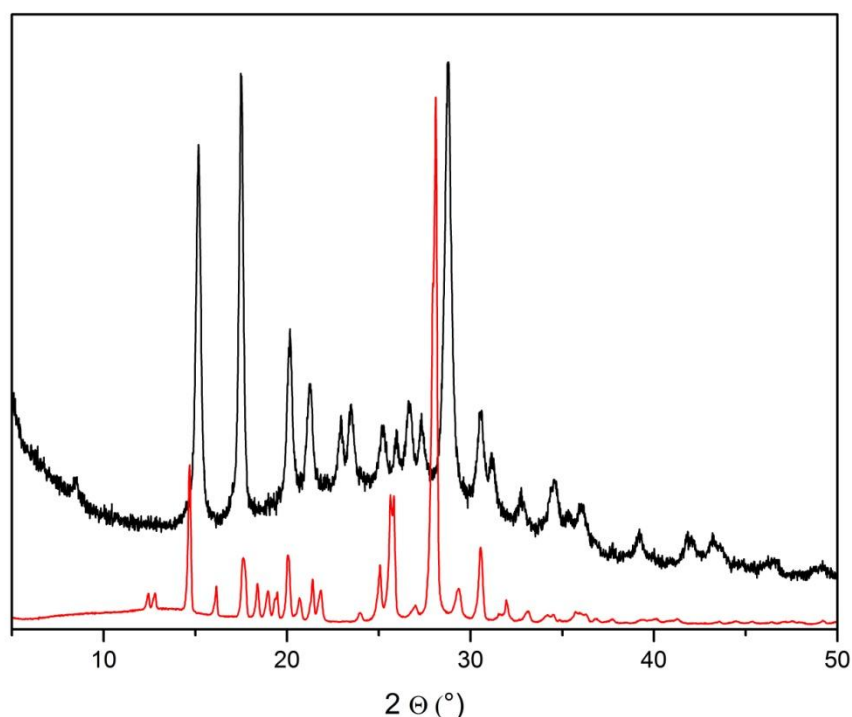
IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	184 w	mřížkový mód	1374 w	1372 w	$\delta$ CH, $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
	214 w	$\tau$ C-OH	1409 w		$\delta$ CH, $\delta$ NH, $\nu$ CC
	332 w	$\omega$ NH <sub>2</sub>	1436 w		?
436 w	435 w	$\rho$ NH <sub>2</sub>	1454 w	1457 m	$\nu_s$ COO
466 w	460 m	?	1509 w	1507 w	$\delta_{as}$ NH <sup>RG</sup>
478 w	476 w	$\delta$ CNC, $\gamma$ NH, $\gamma$ NH <sub>2</sub>	1558 m	1557 w	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ COO
555 w	556 w	$\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub>	1629 m		$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
593 w	590 m	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup>	1657 m	1664 s	$\nu$ CN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
659 m	655 w	$\delta$ RG, $\gamma$ CH, $\gamma_s$ CNH	1694 s		$\nu$ CN, $\delta$ NH
729 s	728 w	$\delta$ COO	1719 m	1717 s	$\nu$ C=O
833 w	833 m	?	2456 w		?
870 w	870 s	$\nu$ RG, $\delta$ COH	2563 w	2565 w	?
936 w		$\nu$ RG, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ OH	2656 w	2657 w	?
949 w	949 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG	2729 m		?
	1017 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG	2798 m		?
1046 m	1045 m	$\nu$ CO		2961 m	$\nu$ CH
1118 w	1118 w	$\nu$ NN, $\rho$ NH <sub>2</sub>	3000		$\nu$ N-H(...O)
1176 s	1176 s	$\nu$ RG, $\delta$ COH, $\nu$ CO, $\nu$ CC		3081 m	$\nu$ CH
1233 s	1230 w	$\delta$ COH	3200		$\nu$ N-H(...O), $\nu$ O-H(...O)
1318 w	1321 s	$\delta$ CH	3255 m	3254 w	$\nu$ N-H(...O), $\nu$ O-H(...O), $\nu$ O-H(...N)
1347 w	1350 w	$\nu_s$ COO			

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

## 6.2.4 Hydrogenmalonát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia

### 6.2.4.1 Prášková RTG difrakce

Hydrogenmalonát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-HMal**) byl připraven pouze ve formě bílé sraženiny. Pomocí práškové RTG difrakce bylo ověřeno, že se jedná o novou sloučeninu a ne o směs výchozích reaktantů. Porovnání práškových difraktogramů **HAMT-HMal** a **AMT** je uvedeno na obrázku 27. Difrakční data jsou uvedena v příloze 2.4.

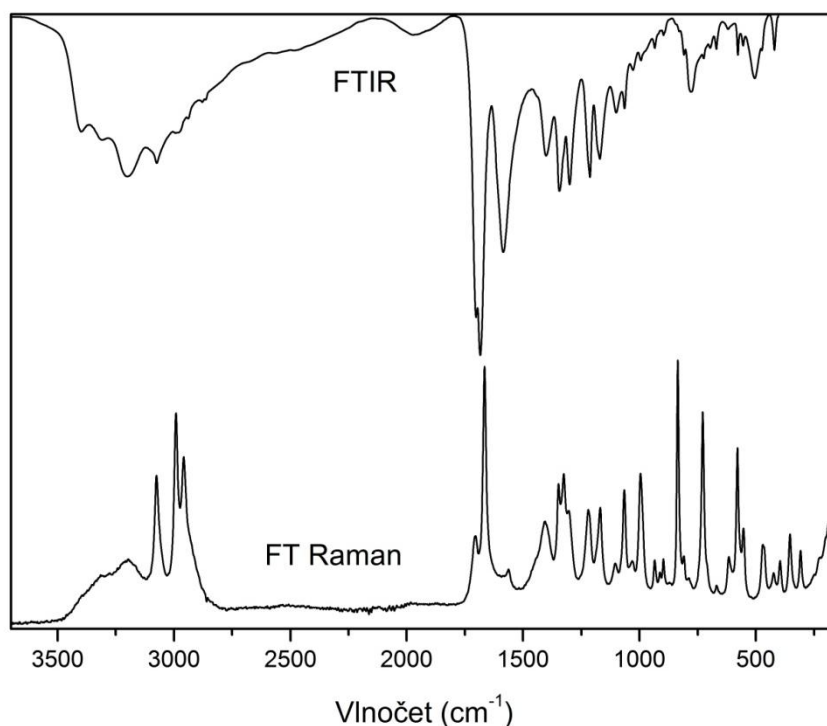


Obrázek 27: Srovnání práškových difraktogramů **AMT** (červeně) a **HAMT-HMal** (černě)

### 6.2.4.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii dikarboxylových kyselin<sup>55</sup>. Vibrační spektra **HAMT-HMal** jsou na obrázku 28, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 27. Vibrační projevy dobře odpovídají vypočteným vibracím kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia i příbuzným látkám, což potvrzuje jeho přítomnost ve sloučenině. Ve spektrech jsou patrné vibrační projevy deprotonované ( $\nu_s \text{COO}^-$ ,  $\nu_{as} \text{COO}^-$ ) i protonizované ( $\nu \text{C=O}$ ) karboxylové skupiny, což pokazuje na přítomnost hydrogenmalonátového aniontu.





Obrázek 28: Infračervené a Ramanovo spektrum **HAMT-HMal**

Tabulka 27: Přiřazení vibračních projevů **HAMT-HMal**

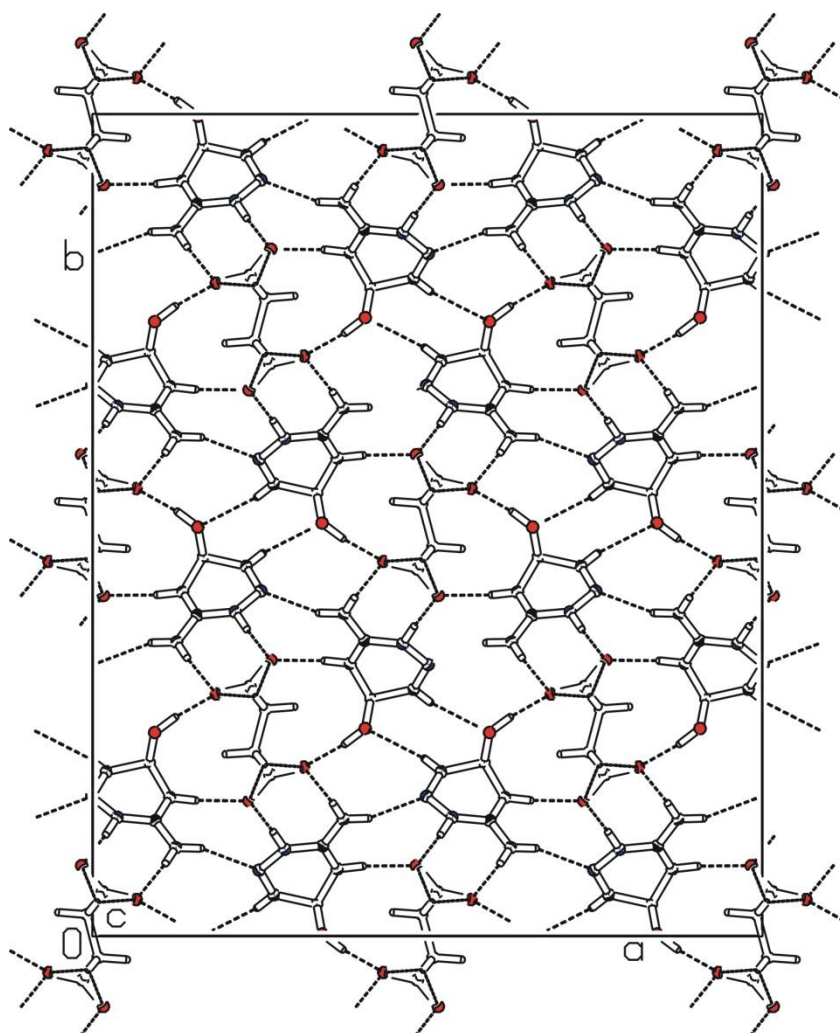
IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	188 w	mřížkový mód	1067 w	1065 m	v CO
	307	mřížkový mód	1100 w	1097 s	δ CH
	353 w	τ C-NH <sub>2</sub>	1129 m	1117 m	v CC, δ CCC
	396 w	ω COO	1170 m	1187 m	v RG
424 w	423 w	ρ NH <sub>2</sub>	1213 m	1219 m	δ COH
471 w	470 w	δ CNC, γ NH, γ NH <sub>2</sub>	1303 m	1307 m	v CO, ω CH <sub>2</sub> , v CC, ρ COO
505 w		?		1332 m	δ NH, γ CH, v NC
555 w	557 w	γ <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup> , γ NH <sub>2</sub>	1350 m	1352 m	δ CH
583 w	580 m	δ RG	1406 m	1406 w	δ CH <sub>2</sub> , v <sub>s</sub> COO
620 w	623 w	γ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>	1585 s		v <sub>as</sub> NCN, δ NH <sub>2</sub> , v <sub>as</sub> COO
	636 w	ρ COO		1671 s	δ NH <sub>2</sub> , δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
646 w	647 w	δ RG, γ CH, γ CN <sub>3</sub>	1686 s	1710 w	v CN, δ NH <sub>2</sub> , v C=O
670 w	669 w	?	1706 s		v CN, δ NH <sub>2</sub> , v C=O
	728 m	γ CN <sub>3</sub>	1972 w		?
778 w	809 w	?	2954 m	2958 s	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
	841 s	v RG, δ COH		2990 s	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
899 w	897 w	v CC	3074 m	3075 m	v CH
935 w	935 w	v RG, ρ NH <sub>2</sub>	3200 m	3200 w	v NH, v OH
994 w	998 m	ρ NH <sub>2</sub> , v NC, v CC	3400 m		v NH, v OH
1028 w	1032 w	ρ NH <sub>2</sub> , δ RG			

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

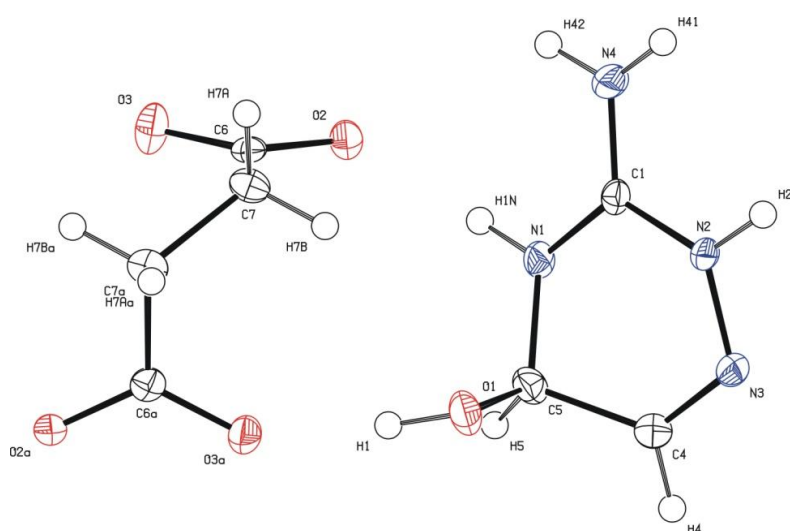
## 6.2.5 Sukcinát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia

### 6.2.5.1 Rentgenová strukturní analýza

Sukcinát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia (**HAMT-Suc**) krystalizuje v ortorombické prostorové grupě  $Fdd2$ ,  $a=23,115(1)$  Å;  $b=28,372(1)$  Å;  $c=4,6363(2)$  Å;  $V=3040,6(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=16$ . Ke každému sukcinátovému aniontu se ve struktuře vážou čtyři kationty báze. Dva z nich se vážou vždy k jedné karboxylové skupině sukcinátu pomocí dvou vodíkových vazeb typu N-H...O (2,785(2) a 2,765(2) Å) a zbylé dva se vážou k oběma karboxylovým skupinám jednoho sukcinátového aniontu pomocí vodíkových vazeb typu N-H...O (2,769(2) Å) a O-H...O (2,660(2) Å). Také dochází k interakci mezi kationty prostřednictvím jedné vodíkové vazby typu N-H...N (2,981(2) Å). Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 2, struktura je znázorněna na obrázku 29, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 30 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 29. Tabulka 28 obsahuje srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia s hodnotami získanými z krystalové struktury. Struktura **HAMT-Suc** obsahuje oba enantiomery kationtu.



Obrázek 29: Struktura **HAMT-Suc**, pohled podle osy *c*



Obrázek 30: Číslování atomů v nezávislé části struktury **HAMT-Suc** a anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti

Tabulka 28: Vazebné délky a úhly ve struktuře **HAMT-Suc**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N2-N3	1,382	1,386(2)	N3-N2-C1	124,4	121,8(1)
N2-C1	1,340	1,353(2)	N2-C1-N1	117,2	118,5(1)
C1-N1	1,337	1,330(2)	C1-N1-C5	121,2	119,3(1)
N1-C5	1,470	1,452(2)	N1-C5-C4	107,2	107,2(1)
C5-C4	1,510	1,509(2)	C5-C4-N3	124,2	122,8(1)
C4-N3	1,274	1,272(2)	C4-N3-N2	116,5	116,9(1)
C1-N4	1,337	1,316(2)	N2-C1-N4	120,8	118,5(1)
C5-O1	1,403	1,408(2)	N1-C1-N4	121,9	123,0(1)
N2-H2	1,01	0,88	N1-C5-O1	111,6	112,6(1)
N1-H1n	1,01	0,92	C4-C5-O1	107,8	106,4(1)
C5-H5	1,09	1,00			
C4-H4	1,08	0,95			
N4-H41	1,00	0,86			
N4-H42	1,00	0,88			
O1-H1o	0,96	0,92			

Tabulka 29: Vodíkové vazby ve struktuře **HAMT-Suc**

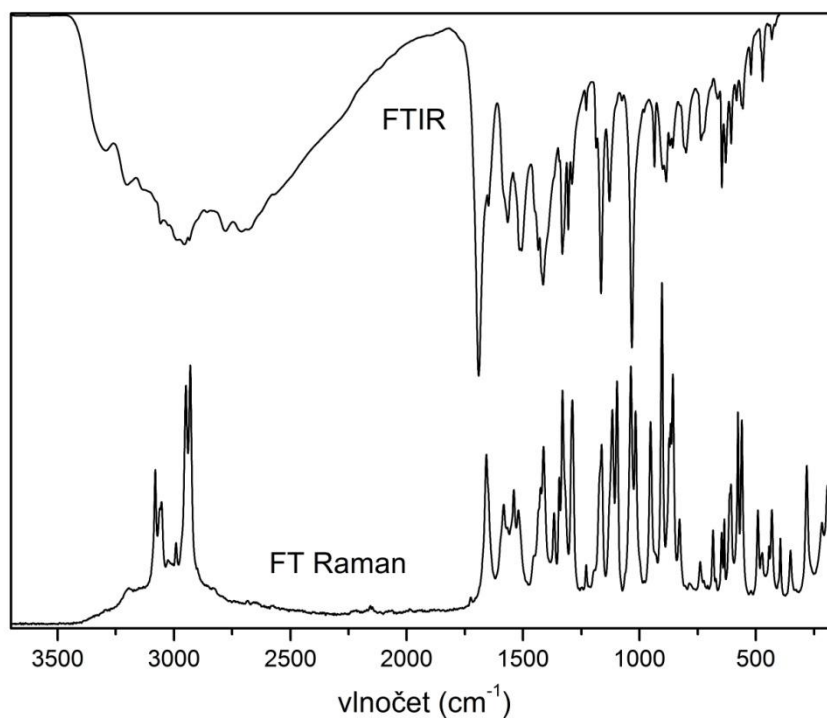
Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
O1-H1...O3 <sup>a</sup>	0,92	1,75	2,660(2)	171
N1-H1n...O2	0,92	1,86	2,769(2)	169
N2-H2...O2 <sup>b</sup>	0,88	1,89	2,765(2)	171
N4-H41...O3 <sup>b</sup>	0,86	1,94	2,785(2)	171
N4-H42...N3 <sup>c</sup>	0,88	2,16	2,981(2)	156
C4-H4...O1 <sup>d</sup>	0,95	2,43	3,282(2)	157
C7-H7a...O2 <sup>e</sup>	0,99	2,52	3,400(2)	148
C7-H7a...O3 <sup>e</sup>	0,99	2,60	3,521(2)	155

Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $1/2-x, 3/2-y, z$ ; (b)  $1/4+x, 7/4-y, 3/4+z$ ; (c)  $-1/4+x, 7/4-y, 1/4+z$ ; (d)  $1-x, 3/2-y, -1/2+z$ ; (e)  $x, y, 1+z$ .

Jak je patrné z tabulky 28, geometrie molekuly 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia ve struktuře **HAMT-Suc** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,021 Å pro vazbu C1-N4. Největší rozdíl v úhlu je 2,6° pro úhel N3-N2-C1.

### 6.2.5.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii dikarboxylových kyselin<sup>55</sup>. Vibrační spektra **HAMT-Suc** jsou na obrázku 31, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 30. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje kationt **HAMT(1+)** a plně deprotonovaný sukcinátový aniont.



Obrázek 31: Infračervené a Ramanovo spektrum **HAMT-Suc**

Tabulka 30: Přiřazení vibračních projevů **HAMT-Suc**

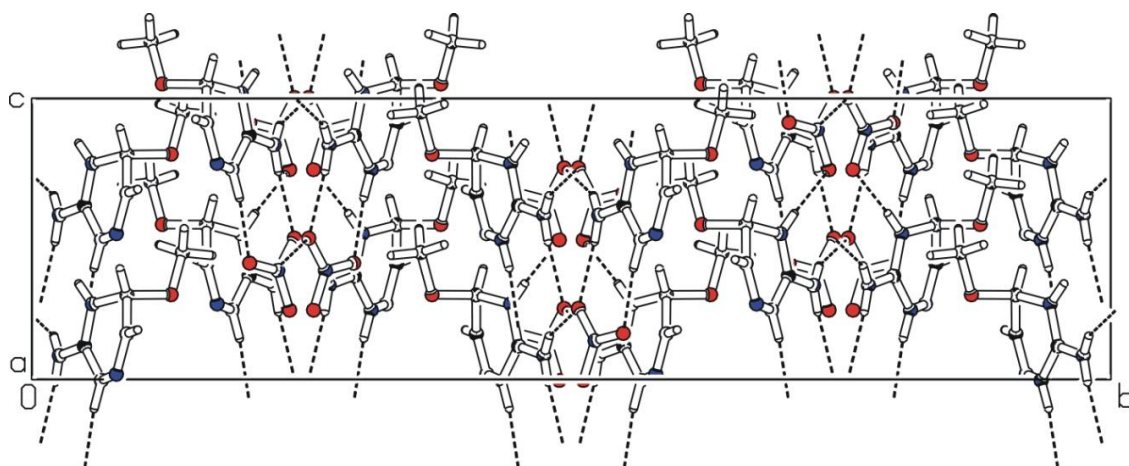
IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	175 m	mřížkový mód	1076 w	1097 s	δ CH
	191 m	mřížkový mód	1129 m	1117 m	v CC, δ CCC
	215 w	τ C-OH	1165 m	1163 m	v RG
	282 m	mřížkový mód	1187 w		?
	351 w	τ C-NH <sub>2</sub>	1229 w	1229 w	δ COH
	395 w	ω COO	1290 w	1289 s	v CO, ω CH <sub>2</sub> , v CC, ρ COO
431 w	431 w	ρ NH <sub>2</sub>	1306 m		
	443 w	?	1332 m	1331 s	δ NH, γ CH, v NC
471 w	473 w	δ CNC, γ NH, γ NH <sub>2</sub>		1345 m	δ CH
	491 w	?		1367 w	δ CH
521 w		?	1414 m	1413 m	δ CH <sub>2</sub>
556 w	561 m	γ <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup> , γ NH <sub>2</sub>	1435 m	1425 sh	v <sub>s</sub> COO
583 w	577 m	δ RG	1507 m	1520 w	δ <sub>as</sub> NH <sup>RG</sup>
606 w	607 w	γ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>		1539 w	
630 w	636 w	ρ COO	1566 m	1583 w	v <sub>as</sub> NCN, δ NH <sub>2</sub> , v <sub>as</sub> COO
646 w	647 w	δ RG, γ CH, γ CN <sub>3</sub>	1648 m	1658 m	δ NH <sub>2</sub> , δ <sub>s</sub> NH <sup>RG</sup>
664 w	684 w	?	1690 s		v CN, δ NH <sub>2</sub>
736 w	739 w	γ CN <sub>3</sub>	2710 mb		v N-H(...O)
800 w	828 w	?	2780 mb		v N-H(...O)
857 w	857 s	v RG, δ COH	2933 m	2930 s	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
869 w	867 m	v RG, δ COH	2954 m	2949 s	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
885 w	873 m	v RG, δ COH	2980 mb		v N-H(...O), v O-H(...O)
900 w	904 s	v CC		2991 w	v CH
936 w		v RG, ρ NH <sub>2</sub>	3057 m	3053 w	v CH
	952 m	v CC, δ CCC		3080 m	v CH
	1017 m	ρ NH <sub>2</sub> , v NC, v CC	3200 mb		v N-H(...O)
1033 s	1037 s	v CO	3292 mb		v N-H(...O)

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

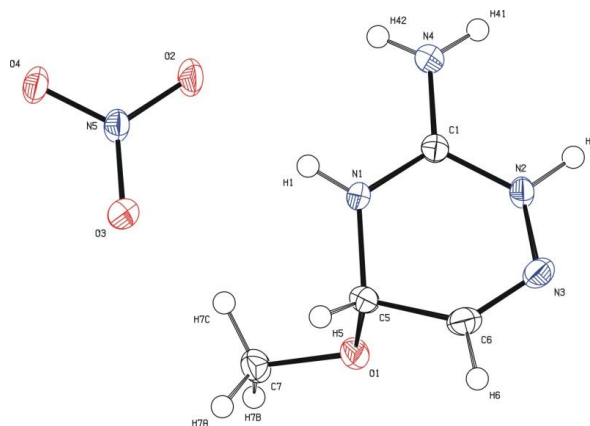
## 6.2.6 Dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia

### 6.2.6.1 Rentgenová strukturální analýza

Dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (**MeHAMT-NO<sub>3</sub>**) krystalizuje v ortorombické prostorové grupě *Fdd2*,  $a=12,0457(7)$  Å;  $b=31,861(2)$  Å;  $c=8,2981(5)$  Å;  $V=3184,7(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=16$ . Ve struktuře je vždy k jednomu dusičnanovému aniontu vázán jeden kationt báze pomocí dvou vodíkových vazeb typu N-H...O (2,866(1) Å) a N-H...O (2,906(1) Å), jeden pomocí vodíkové vazby typu N-H...O (2,847(1) Å) a jeden pomocí vodíkové vazby typu N-H...O (2,884(1) Å). Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 3, struktura je znázorněna na obrázku 32, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 33 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 32. Tabulka 31 obsahuje srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v kationtu 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia s hodnotami získanými z krystalové struktury. Struktura **MeHAMT-NO<sub>3</sub>** obsahuje oba enantiomery kationtu.



Obrázek 32: Struktura **MeHAMT-NO<sub>3</sub>**, pohled podle osy *a*



Obrázek 33: Číslování atomů v nezávislé části struktury **MeHAMT-NO<sub>3</sub>** a anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti

Tabulka 31: Vazebné délky a úhly ve struktuře **MeHAMT-NO3**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N2-N3	1,384	1,386(1)	N3-N2-C1	124,3	122,4(1)
N2-C1	1,340	1,350(2)	N2-C1-N1	117,2	118,2(1)
C1-N1	1,336	1,326(2)	C1-N1-C5	120,8	120,1(1)
N1-C5	1,479	1,451(1)	N1-C5-C6	107,0	107,6(1)
C5-C6	1,510	1,501(2)	C5-C6-N3	123,9	123,7(1)
C6-N3	1,274	1,272(2)	C6-N3-N2	116,4	115,8(1)
C1-N4	1,338	1,316(2)	N2-C1-N4	120,8	119,4(1)
C5-O1	1,389	1,416(1)	N1-C1-N4	122,0	122,4(1)
O1-C7	1,439	1,437(2)	C5-O1-C7	116,1	113,1(1)
N2-H2	1,01	0,90	N1-C5-O1	113,1	112,3(1)
N1-H1	1,01	0,82	C6-C5-O1	106,9	105,1(1)
C5-H5	1,09	0,92			
C6-H6	1,08	0,98			
N4-H41	1,01	0,83			
N4-H42	1,01	0,80			
C7-H	1,09	0,98			

Tabulka 32: Vodíkové vazby ve struktuře **MeHAMT-NO3**

Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
N1-H1...O2	0,82	2,04	2,847(1)	171
N2-H2...O3 <sup>a</sup>	0,90	2,01	2,906(1)	174
N4-H41...O4 <sup>a</sup>	0,83	2,04	2,866(1)	169
N4-H42...O4 <sup>b</sup>	0,80	2,14	2,884(1)	155

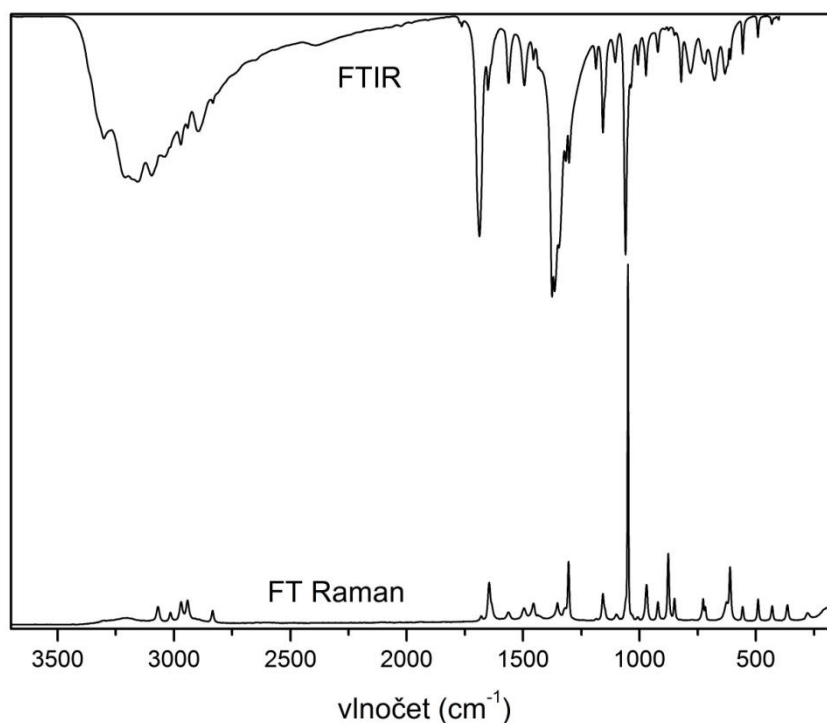
Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $x, y, -1+z$ ; (b)  $-x, 1/2-y, -1/2+z$ .

Jak je vidět z tabulky 31, geometrie molekuly 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia ve struktuře **MeHAMT-NO3** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,028 Å pro vazbu N1-C5. Největší rozdíl v úhlu je 3,0° pro úhel C5-O1-C7.

### 6.2.6.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii anorganických aniontů<sup>53</sup>. Vibrační spektra **MeHAMT-NO3** jsou na obrázku 34, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 33. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje kationt **MeHAMT(1+)** a dusičnanový aniont.





Obrázek 34: Infračervené a Ramanovo spektrum **MeHAMT-NO3**

Tabulka 33: Přiřazení vibračních projevů **MeHAMT-NO3**

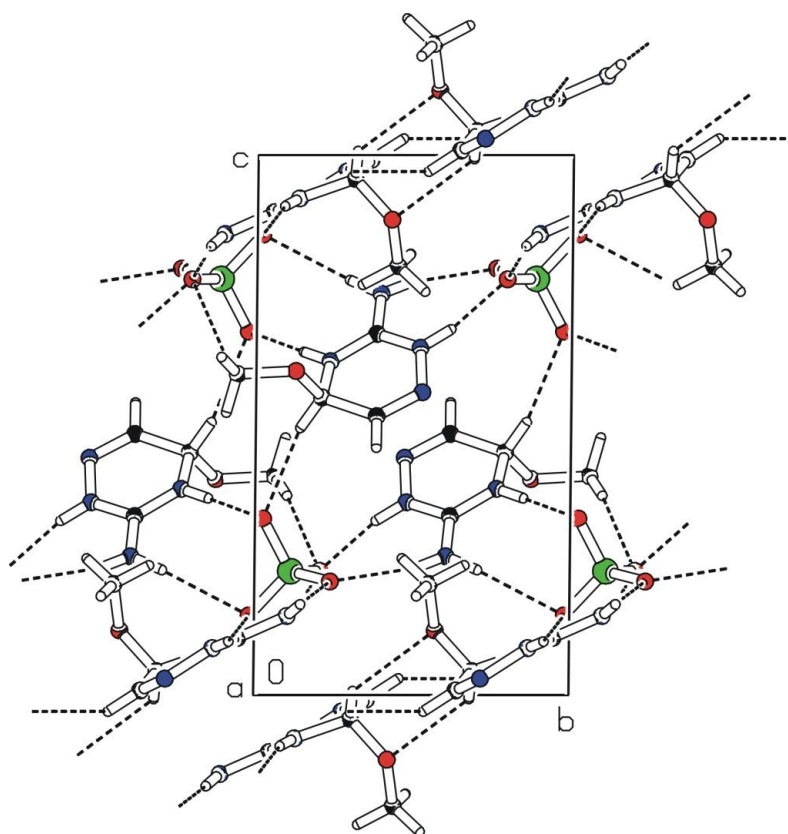
IR (cm <sup>-1</sup> )	RA (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	RA (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	173 w	$\tau$ O-CH <sub>3</sub>	1187 w		$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
	278 w	$\gamma$ RG	1303 m	1305 w	$\delta$ NH, $\delta$ CH
	364 w	$\nu_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub>	1317 m		
431 w	430 w	$\delta$ NCN	1347 sh	1353 w	$\delta$ CH, $\delta$ NH
491 w	490 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub>	1365 s		$\nu_3$ (NO <sub>3</sub> )
556 w	557 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub>	1376 s		$\nu_3$ (NO <sub>3</sub> )
609 w	611 w	$\nu_s$ NH <sup>RG</sup>	1455 w	1455 w	$\delta_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\delta_s$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH
633 w		$\nu_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG	1494 w	1495 w	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
678 w		$\gamma$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ RG	1562 w	1563 w	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
718 w	717 w	$\nu_4$ (NO <sub>3</sub> )	1651 w	1645 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
	726 w	$\nu_4$ (NO <sub>3</sub> )	1687 s	1680 w	$\nu$ CN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
781 w		$\gamma$ CN <sub>3</sub>	1763 w		$\nu$ CN, $\delta$ NH, $\delta$ CH
821 w		$\nu_2$ (NO <sub>3</sub> )	2833 w	2833 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
	850 w	$\nu$ NC, $\nu$ CC	2896 m		$\nu$ N-H(...O)
	876 w	$\gamma$ CH	2941 m	2941 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
921 w	921 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CH, $\nu$ NC, $\nu$ NN	2970 m	2969 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
	969 w	$\nu_s$ COC, $\gamma$ CH		3015 w	$\nu$ CH
1006 w	1006 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NC, $\nu$ CC		3068 w	$\nu$ CH
1037 sh	1049 s	$\nu_1$ (NO <sub>3</sub> )	3096 s		$\nu$ N-H(...O)
1060 s		$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ COC, $\nu$ CN	3155 sb		$\nu$ N-H(...O)
1104 w	1100 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ COC, $\nu$ NN	3210 sb	3200 wb	$\nu$ N-H(...O)
1157 m	1157 w	$\nu$ RG	3301 m	3300 wb	$\nu$ N-H(...O)

Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

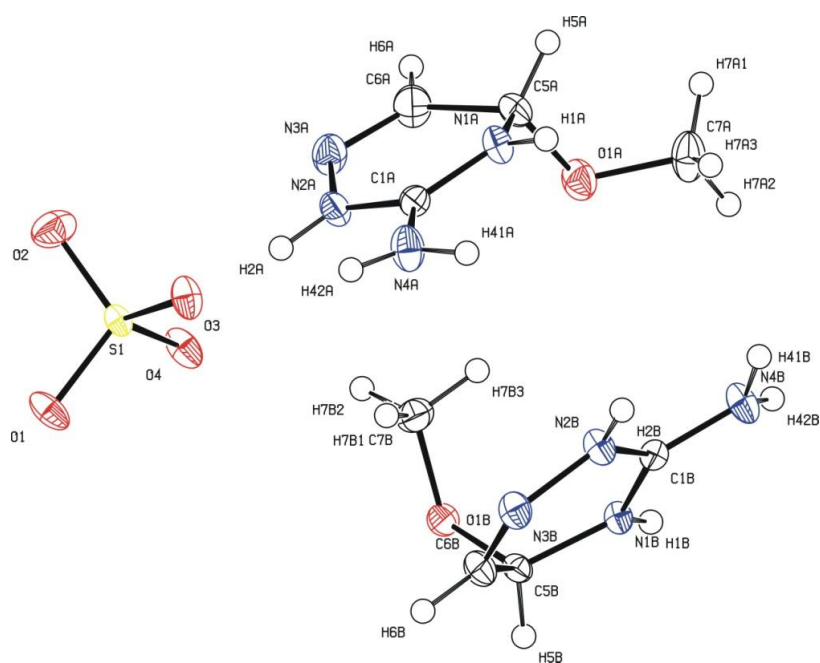
## 6.2.7 Síran 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia

### 6.2.7.1 Rentgenová strukturní analýza

Síran 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia (**MeHAMT-SO4**) krystalizuje v triklinické prostorové grupě  $P-1$  ( $a=7,3475(2)$  Å;  $b=7,7244(3)$  Å;  $c=13,2840(4)$  Å;  $\alpha=88,879(1)^\circ$ ;  $\beta=83,252(1)^\circ$ ;  $\gamma=85,515(1)^\circ$ ;  $V=746.38(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=2$ ). Ve struktuře je vždy jeden síranový aniont obklopen třemi kationty báze a každý z nich tvoří s aniontem dvě vodíkové vazby typu N-H $\cdots$ O ( $2,710(2)$  –  $3,263(2)$  Å). Každý z kationtů takto interaguje se dvěma anionty. Ve struktuře jsou také přítomny slabé vodíkové interakce typu C-H $\cdots$ O ( $3,277(2)$  –  $3,480(2)$  Å), kterých se účastní vodíkové atomy z kruhu i methylové skupiny. Je přítomna i jedna slabá interakce typu C-H $\cdots$ N ( $3,310(2)$  Å). Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 1.3, struktura je znázorněna na obrázku 35, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 36 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 35. Tabulka 34 obsahuje srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia s hodnotami získanými z krystalové struktury. Struktura **MeHAMT-SO4** je centrosymetrická a obsahuje oba enantiomery kationtu.



Obrázek 35: Struktura **MeHAMT-SO<sub>4</sub>**, pohled podle osy *a*



Obrázek 36: číslování atomů v nezávislé části struktury **MeHAMT-SO<sub>4</sub>** a anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti

Tabulka 34: Vazebné délky a úhly ve struktuře **MeHAMT-SO4**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N2A-N3A	1,384	1,381(2)	N3A-N2A-C1A	124,3	123,9(1)
N2B-N3B	1,384	1,383(2)	N3B-N2B-C1B	124,3	123,7(1)
N2A-C1A	1,340	1,334(2)	N2A-C1A-N1A	117,2	119,5(1)
N2B-C1B	1,340	1,342(2)	N2B-C1B-N1B	117,2	118,9(1)
C1A-N1A	1,336	1,325(2)	C1A-N1A-C5A	120,8	121,4(1)
C1B-N1B	1,336	1,332(2)	C1B-N1B-C5B	120,8	122,6(1)
N1A-C5A	1,479	1,448(2)	N1A-C5A-C6A	107,0	109,0(1)
N1B-C5B	1,479	1,444(2)	N1B-C5B-C6B	107,0	109,2(1)
C5A-C6A	1,510	1,498(2)	C5A-C6A-N3A	123,9	125,5(1)
C5B-C6B	1,510	1,498(2)	C5B-C6B-N3B	123,9	125,6(1)
C6A-N3A	1,274	1,275(2)	C6A-N3A-N2A	116,4	116,0(1)
C6B-N3B	1,274	1,275(2)	C6B-N3B-N2B	116,4	116,5(1)
C1A-N4A	1,338	1,330(2)	N2A-C1A-N4A	120,8	119,1(1)
C1B-N4B	1,338	1,318(2)	N2B-C1B-N4B	120,8	119,8(1)
C5A-O1A	1,389	1,410(2)	N1A-C1A-N4A	122,0	121,4(1)
C5B-O1B	1,389	1,424(2)	N1B-C1B-N4B	122,0	121,3(1)
O1A-C7A	1,439	1,432(2)	C5A-O1A-C7A	116,1	112,9(1)
O1B-C7B	1,439	1,432(2)	C5B-O1B-C7B	116,1	114,4(1)
N2A-H2A	1,01	0,87	N1A-C5A-O1A	113,1	112,3(1)
N2B-H2B	1,01	0,87	N1B-C5B-O1B	113,1	111,9(1)
N1A-H1A	1,01	0,87	C6A-C5A-O1A	106,9	106,2(1)
N1B-H1B	1,01	0,88	C6B-C5B-O1B	106,9	111,3(1)
C5A-H5A	1,09	0,96			
C5B-H5B	1,09	0,95			
C6A-H6A	1,08	0,97			
C6B-H6B	1,08	0,94			
N4A-H41A	1,01	0,92			
N4B-H41B	1,01	0,92			
N4A-H42A	1,01	0,83			
N4B-H42B	1,01	0,86			
C7-H	1,09	0,98			

Tabulka 35: Vodíkové vazby ve struktuře **MeHAMT-SO4**

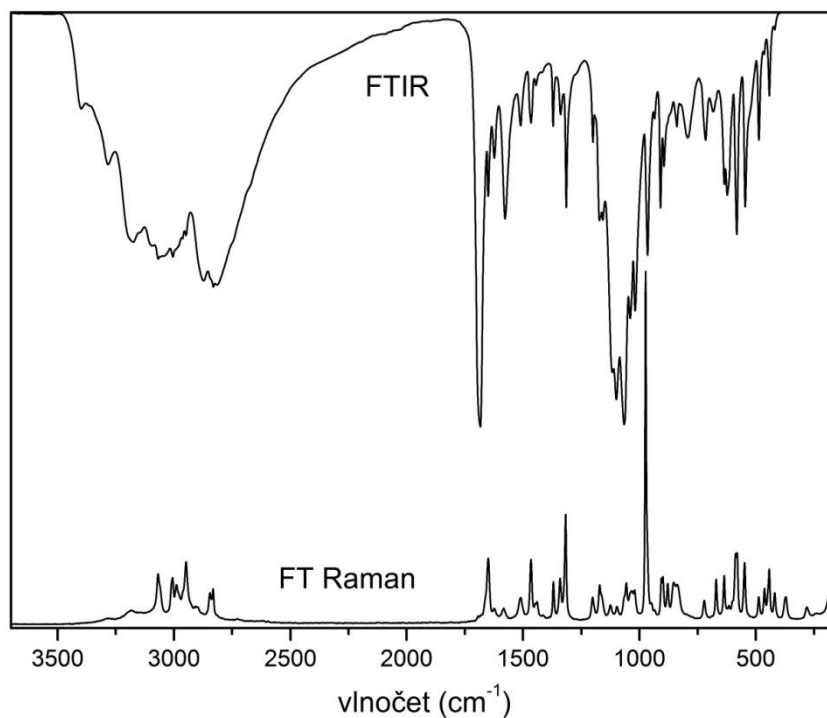
Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
N1A-H1A...O2 <sup>a</sup>	0,87	1,87	2,740(2)	178
N1B-H1B...O1 <sup>b</sup>	0,88	1,93	2,796(1)	169
N2A-H2A...O4	0,87	1,85	2,710(2)	170
N2B-H2B...O1 <sup>a</sup>	0,87	1,97	2,816(1)	166
N4A-H41A...O1 <sup>a</sup>	0,92	2,40	3,263(2)	156
N4B-H41B...O4 <sup>a</sup>	0,92	1,91	2,816(2)	170
N4A-H42A...O3	0,83	2,22	3,041(2)	168
N4B-H42B...O3 <sup>b</sup>	0,86	1,99	2,851(1)	175
C7A-H7A3...O4 <sup>a</sup>	0,98	2,53	3,480(2)	162
C5A-H5A...O2 <sup>c</sup>	0,96	2,40	3,305(2)	158
C5B-H5B...O1B <sup>d</sup>	0,95	2,58	3,277(2)	130
C6B-H6B...N3B <sup>e</sup>	0,94	2,56	3,310(2)	136

Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $x, 1+y, z$ ; (b)  $-1+x, 1+y, z$ ; (c)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (d)  $-x, 1-y, -z$ ; (e)  $1-x, 1-y, -z$ .

Jak je patrné z tabulky 34, geometrie molekuly 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia ve struktuře **MeHAMT-SO4** se od vypočtené liší jen velmi málo. Při porovnání hodnot získaných pro nevodíkové atomy byl nalezen největší rozdíl v délce vazby 0,035 Å pro vazbu N1B-C5B. Největší rozdíl v úhlu je 4,4° pro úhel C6B-C5B-O1B, dochází tedy k mírnému vychýlení methoxy skupiny na jednom z kationtů. Rovněž rozdíly mezi dvěma kationty báze přítomnými v nezávislé části struktury jsou malé, kromě již zmíněného vychýlení methoxy skupiny jednoho z nich.

### 6.2.7.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii anorganických aniontů<sup>53</sup>. Vibrační spektra **MeHAMT-SO4** jsou na obrázku 37, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 36. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje kationt **MeHAMT(1+)** a síranový aniont.



Obrázek 37: Infračervené a Ramanovo spektrum **MeHAMT-SO4**

Tabulka 36: Přiřazení vibračních projevů **MeHAMT-SO4**

IR (cm <sup>-1</sup> )	RA (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	RA (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	179 w	$\tau$ O-CH <sub>3</sub>	1117 s	1125 w	$\nu_3$ SO <sub>4</sub>
	281 w	$\gamma$ RG	1158 m		$\nu$ RG
	371 w	$\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub>	1172 m	1171 w	$\rho$ CH <sub>3</sub>
	419 w	$\delta$ NCN	1200 w	1202 w	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
442 w	442 w	$\nu_2$ (SO <sub>4</sub> )	1315 m	1317 m	$\delta$ NH, $\delta$ CH
	463 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub>	1339 w	1341 w	$\delta$ NH, $\delta$ CH
487 w	488 w	?	1371 w	1370 w	$\delta$ CH
546 m	548 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub>	1444 w	1440 w	$\delta_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\delta_s$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH
582 m	581 w	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup>	1466 w	1465 w	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
	587 w	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG	1510 w	1510 w	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
623 m		$\nu_4$ (SO <sub>4</sub> )	1577 m	1583 w	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
636 m	636 w	$\nu_4$ (SO <sub>4</sub> )	1623 w	1624 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
683 w	670 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ RG	1650 m	1649 w	$\nu$ CN, $\delta$ NH, $\delta$ CH
716 w	721 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub>	1683 s		$\nu$ CN, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
793 w		$\gamma$ NH	2830 m	2832 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
839 w	838 w	$\nu$ NC, $\nu$ CC		2845 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
	853 w	?	2872 m		$\nu$ N-H(...O)
	879 w	$\gamma$ CH	2948 m	2948 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
895 w	899 w	?		2989 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
910 m	906 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ CH, $\nu$ NC, $\nu$ NN	3005 m	3006 w	$\nu$ CH <sub>3</sub>
965 m	974 s	$\nu_1$ SO <sub>4</sub> , $\nu_s$ COC, $\gamma$ CH	3068 m	3068 w	$\nu$ CH
1019 m	1021 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NC, $\nu$ CC	3175 mb		$\nu$ N-H(...O)
1040 m	1033 w	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu_{as}$ COC, $\nu$ CN	3180 mb	3185 wb	$\nu$ N-H(...O)
1066 s	1057 w	$\nu_3$ SO <sub>4</sub>	3283 m	3285 wb	$\nu$ N-H(...O)
1099 s	1097 w	$\nu_3$ SO <sub>4</sub>	3398 w		$\nu$ N-H(...O)

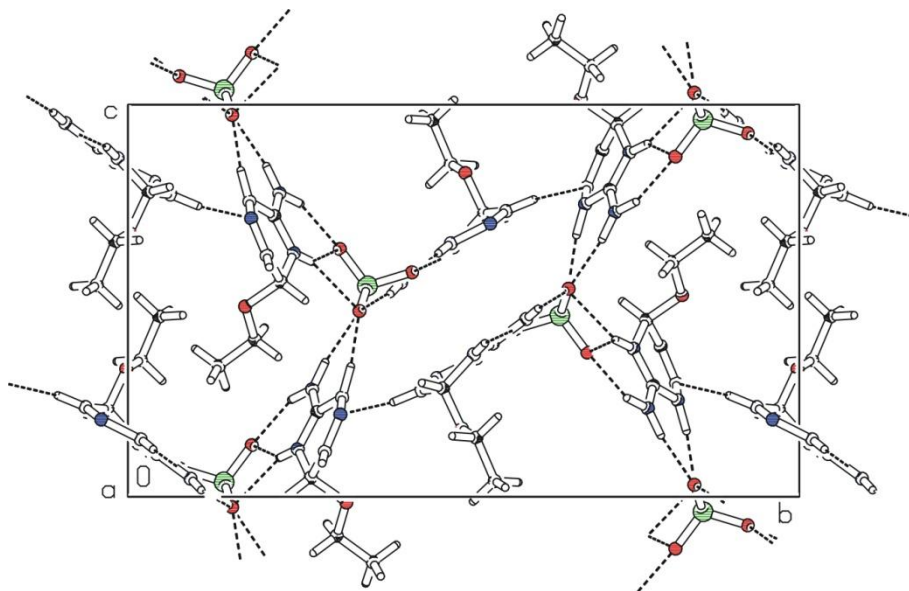
Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

## 6.2.8 Síran 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia

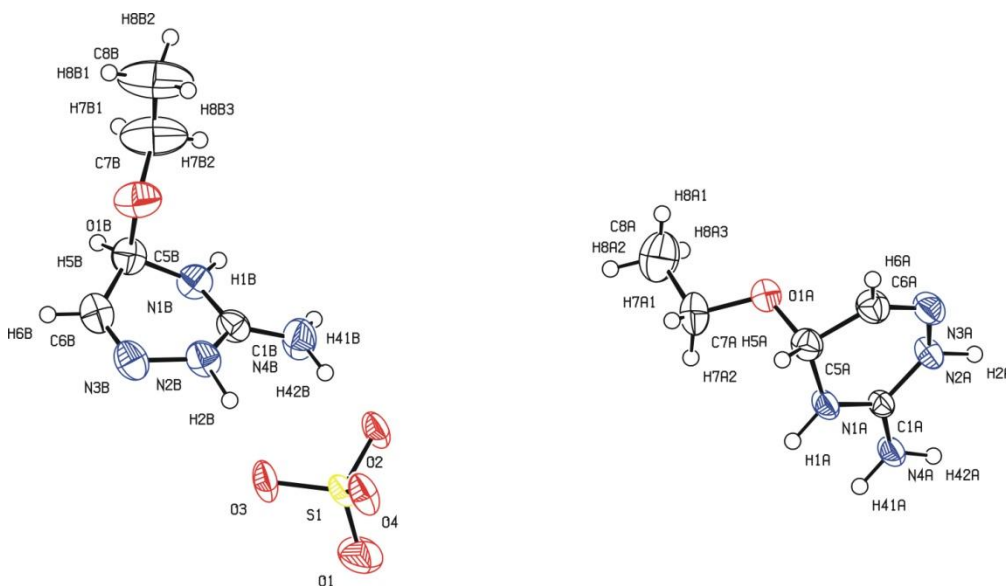
### 6.2.8.1 Rentgenová strukturní analýza

Síran 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia (**EtHAMT-SO4**) krystalizuje v monoklinické prostorové grupě  $P2_1/n$ ,  $a=7,0432(3)$  Å;  $b=21,0790(11)$  Å;  $c=12,5881(6)$  Å;  $\beta=101,858(2)^\circ$ ;  $V=1829,0(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ . Měření v tomto případě probíhalo za teploty 250 K, protože za teplot pod 190 K dochází k popraskání krystalu. Ve struktuře **MeHAMT-SO4** je každý síranový aniont opět obklopen čtyřmi kationty. Tři z nich jsou vázány dvěma vodíkovými vazbami typu N-H...O (2,769(3) – 2,851(3) Å). Čtvrtý je vázán jednou vodíkovou vazbou typu N-H...O (2,890(4) Å) a jednou třístředovou vodíkovou vazbou mezi N1B-H1B skupinou z kruhu báze a dvěma kyslíkovými atomy aniontu. Ve struktuře je přítomna slabá vodíková interakce typu C-H...N (3,289(4) Å). Jak je patrné z obrázku 39, ve struktuře je přítomen disorder na ethylových skupinách. Základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 1.3, struktura je

znázorněna na obrázku 38, číslování atomů v nezávislé části struktury je na obrázku 39 a výčet vodíkových vazeb shrnuje tabulka 38. Tabulka 37 obsahuje srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů v kationtu 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia s hodnotami získanými z krystalové struktury. Struktura **EtHMT-SO4** je centrosymetrická a obsahuje oba enantiomery kationtu.



Obrázek 38: Struktura **EtHMT-SO4**, pohled podle osy *a*



Obrázek 39: Anisotropní teplotní kmity na 50% pravděpodobnosti a číslování atomů v nezávislé části struktury **EtHMT-SO4**



Tabulka 37: Vazebné délky a úhly ve struktuře **EtHAMT-SO4**

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N2A-N3A	1,384	1,382(3)	N3A-N2A-C1A	124,3	123,4(2)
N2B-N3B	1,384	1,386(3)	N3B-N2B-C1B	124,3	121,8(2)
N2A-C1A	1,340	1,343(3)	N2A-C1A-N1A	117,2	118,5(2)
N2B-C1B	1,340	1,338(4)	N2B-C1B-N1B	117,2	118,3(2)
C1A-N1A	1,335	1,324(3)	C1A-N1A-C5A	120,9	121,2(2)
C1B-N1B	1,335	1,338(4)	C1B-N1B-C5B	120,9	120,7(2)
N1A-C5A	1,482	1,446(3)	N1A-C5A-C6A	106,9	108,2(2)
N1B-C5B	1,482	1,439(4)	N1B-C5B-C6B	106,9	107,6(3)
C5A-C6A	1,510	1,493(4)	C5A-C6A-N3A	124,0	124,6(3)
C5B-C6B	1,510	1,487(5)	C5B-C6B-N3B	124,0	124,2(3)
C6A-N3A	1,274	1,275(4)	C6A-N3A-N2A	116,3	116,0(2)
C6B-N3B	1,274	1,267(4)	C6B-N3B-N2B	116,3	116,4(2)
C1A-N4A	1,338	1,305(3)	N2A-C1A-N4A	120,7	119,7(2)
C1B-N4B	1,338	1,320(4)	N2B-C1B-N4B	120,7	120,1(2)
C5A-O1A	1,386	1,407(3)	N1A-C1A-N4A	122,1	121,9(2)
C5B-O1B	1,386	1,412(4)	N1B-C1B-N4B	122,1	121,6(3)
O1A-C7A	1,454	1,423(4)	C5A-O1A-C7A	116,3	115,6(2)
O1B-C7B	1,454	1,406(5)	C5B-O1B-C7B	116,3	113,7(3)
C7A-C8A	1,513	1,477(6)	O1A-C7A-C8A	108,1	108,6(3)
C7B-C8B	1,513	1,424(6)	O1B-C7B-C8B	108,8	111,5(4)
N2A-H2A	1,01	1,02	N1A-C5A-O1A	113,1	112,8(2)
N2B-H2B	1,01	1,01	N1B-C5B-O1B	113,1	112,4(2)
N1A-H1A	1,01	0,94	C6A-C5A-O1A	107,1	105,2(2)
N1B-H1B	1,01	0,97	C6B-C5B-O1B	107,1	105,5(3)
C5A-H5A	1,09	0,99			
C5B-H5B	1,09	0,99			
C6A-H6A	1,08	0,98			
C6B-H6B	1,08	0,94			
N4A-H41A	1,01	0,91			
N4B-H41B	1,01	0,93			
N4A-H42A	1,01	0,92			
N4B-H42B	1,01	0,95			
C7-H	1,10	0,98			
C8-H	1,09	0,97			

Tabulka 38: Vodíkové vazby ve struktuře **EtHAMT-SO4**

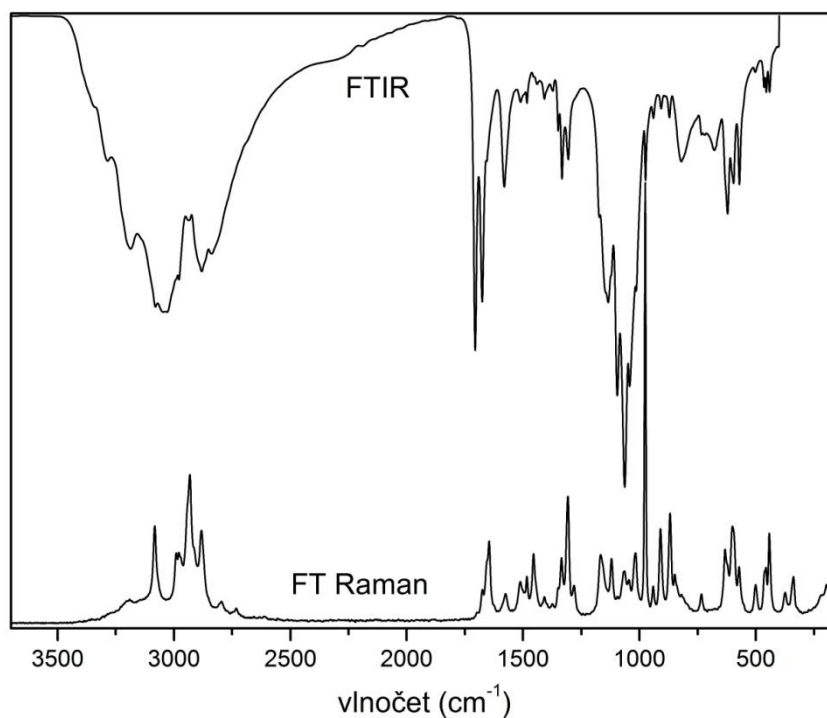
Vazba	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
N1A–H1A...O4 <sup>a</sup>	0,94	1,92	2,851(3)	169
N1B–H1B...O1 <sup>b</sup>	0,97	2,07	2,946(3)	150
N1B–H1B...O3 <sup>b</sup>	0,97	2,24	3,066(3)	143
N2A–H2A...O4 <sup>c</sup>	1,02	1,78	2,797(3)	174
N2B–H2B...O3	1,01	1,77	2,769(3)	170
N4A–H41A...O3 <sup>a</sup>	0,91	1,90	2,812(3)	174
N4B–H41B...O1 <sup>b</sup>	0,93	2,02	2,890(4)	154
N4A–H42A...O2 <sup>c</sup>	0,92	1,92	2,838(3)	170
N4B–H42B...O2	0,95	1,88	2,821(3)	171
C6A–H6A...N3B <sup>d</sup>	0,94	2,59	3,289(4)	132

Poznámka: Ekvivalentní polohy: (a)  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (b)  $1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$ ; (c)  $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (d)  $3/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ .

Jak je vidět z tabulky 37, je patrný rozdíl mezi strukturou a výpočtem v délce vazby C7B–C8B (0,089 Å), jinak se geometrie molekuly 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia ve struktuře **EtHAMT-SO4** od vypočtené liší jen velmi málo. Největší rozdíl v úhlu je 2,7° pro úhel O1B–C7B–C8B.

### 6.2.8.2 Vibrační spektroskopie

Vibrační pásy kationtu byly přiřazeny podle provedených kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury věnované vibrační spektroskopii anorganických aniontů<sup>53</sup>. Vibrační spektra **EtHAMT-SO<sub>4</sub>** jsou na obrázku 40, vlnočty a přiřazení pozorovaných pásů v tabulce 39. Celkový charakter spekter je v souladu se závěry RTG strukturní analýzy, to znamená, že materiál obsahuje kationt **EtHAMT(1+)** a síranový aniont.



Obrázek 40: Infračervené a Ramanovo spektrum **EtHAMT-SO<sub>4</sub>**

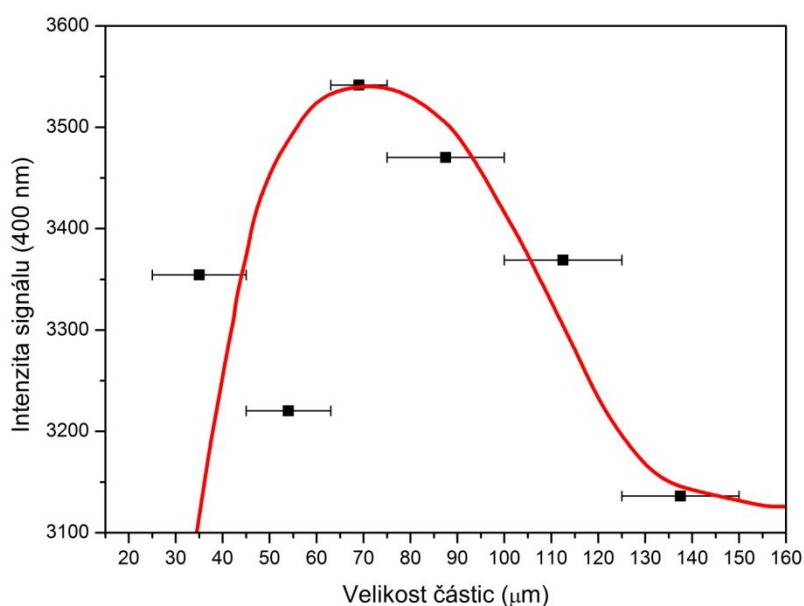
Tabulka 39: Přirazení vibračních projevů **EtHAMT-SO4**

IR (cm <sup>-1</sup> )	RA (cm <sup>-1</sup> )	interpretace	IR (cm <sup>-1</sup> )	RA (cm <sup>-1</sup> )	interpretace
	196 w	$\delta$ COC, $\tau$ CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		1282 w	$\nu$ CH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub>
	338 w	$\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\gamma$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ COC	1306	1308 m	$\delta$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH, $\nu$ RG
	374 w	$\delta$ OCC, $\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\gamma_{as}$ NH <sup>RG</sup>	1333	1335 w	$\delta$ CH, $\delta$ NH <sup>RG</sup>
441 w	442 m	$\delta$ NCN	1349		$\delta$ CH, $\omega$ CH <sub>2</sub>
455 w	457 w	$\nu_2$ (SO <sub>4</sub> )	1373	1375 w	$\delta_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH, $\nu$ CN
465 w		$\nu_2$ (SO <sub>4</sub> )	1409	1409 w	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
503 w	501 w	$\gamma$ NH, $\tau$ C-NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG		1455 w	$\delta_{as}$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ CH
570 w	572 w	$\gamma$ NH, $\delta$ RG	1483	1483 w	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
596 w	601 m	$\nu_4$ SO <sub>4</sub> , $\gamma_s$ NH <sup>RG</sup>	1510	1512 w	$\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
621 w	632 w	$\gamma_s$ NH <sup>RG</sup> , $\delta$ RG	1581	1575 w	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ CH, $\delta$ NH
678 w		$\gamma$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ RG, $\gamma$ NH		1646 m	$\nu$ CN, $\delta$ CH, $\delta$ NH
	734 w	$\gamma$ CN <sub>3</sub>	1675 s	1674 w	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CN, $\delta_s$ NH <sup>RG</sup>
820 w		$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ CH <sub>2</sub>	1705 s		
	848 w	$\nu_s$ COC, $\gamma$ CH, $\delta$ CCH, $\nu$ RG		2732 w	?
871 w	869 m	$\gamma$ CH, $\nu$ NC, $\nu$ CC, $\rho$ CH <sub>3</sub>		2796 w	?
907 w	910 m	$\gamma$ CH, $\nu$ NC, $\nu$ NN, $\rho$ NH <sub>2</sub>	2838		$\nu$ N-H(...O)
940 w	941 w	$\gamma$ CH, $\nu$ OC, $\nu$ RG	2880	2881 m	$\nu$ CH, $\nu$ N-H(...O)
974 w	975 s	$\nu_1$ SO <sub>4</sub>	2934	2931 m	$\nu$ CH
1014 sh	1017 w	$\nu$ CC, $\nu$ OC	2978	2978 w	$\nu$ CH
1042 s	1045 w	$\nu_3$ SO <sub>4</sub>		2990 w	$\nu$ CH
1063 s	1064 w	$\nu_3$ SO <sub>4</sub>	3030		$\nu$ N-H(...O)
1096 s		$\nu_3$ SO <sub>4</sub> , $\nu_{as}$ COC, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ CN	3080 s	3082 m	$\nu$ CH
	1120 w	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CC, $\nu$ RG	3186	3190	$\nu$ N-H(...O)
1135 m		$\nu$ RG, $\nu$ CO, $\rho$ CH <sub>3</sub>	3285		$\nu$ N-H(...O)

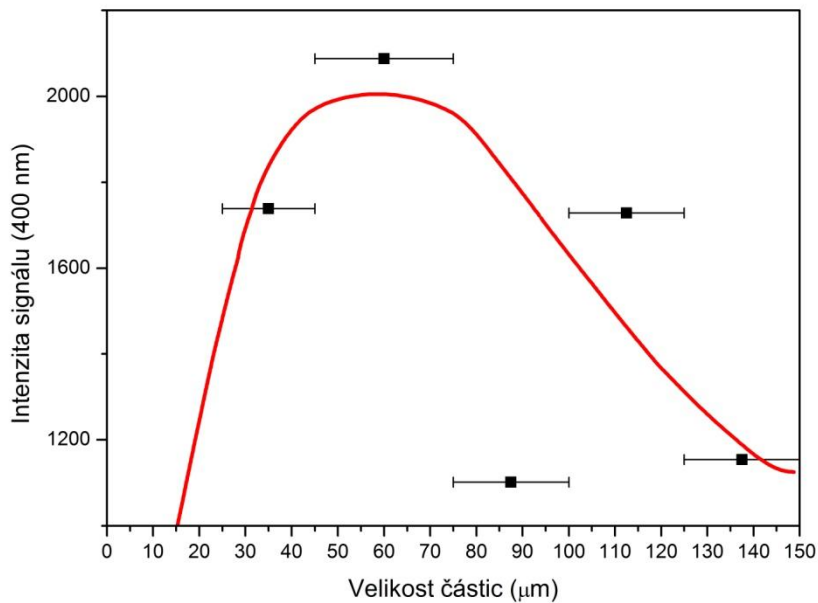
Poznámka: Vibrace kruhu jsou označeny zkratkou RG a vibrace vodíkových atomů na kruhu jsou označeny NH<sup>RG</sup>.

### 6.3 Měření generování druhé harmonické frekvence

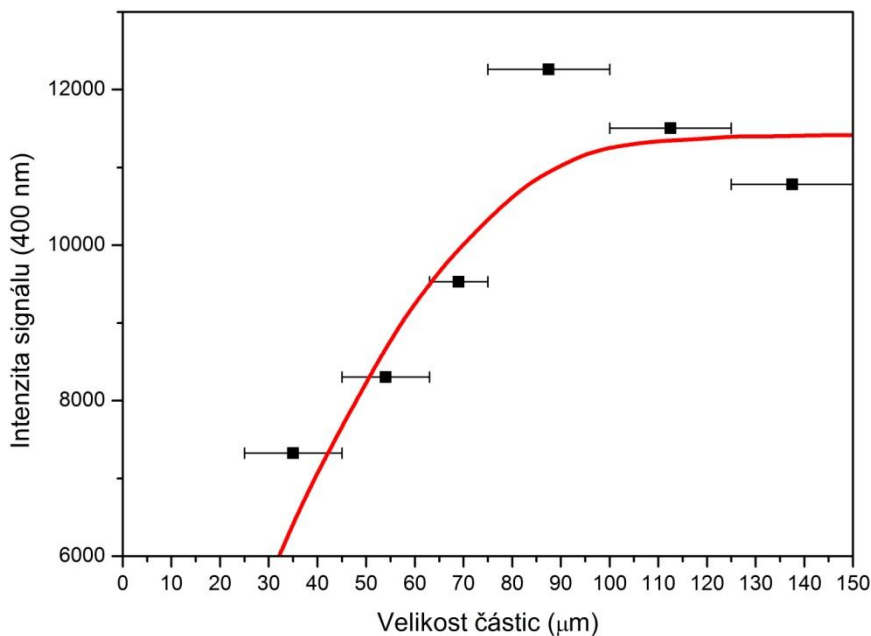
Bylo realizováno měření generování druhé harmonické frekvence pro látky krystalizující v necentrosymetrických prostorových grupách, tedy **AZBA**, **HAMT-NO<sub>3</sub>**, **HAMT-Suc** a **MeHAMT-NO<sub>3</sub>**. Pro **AZBA** proběhlo z důvodu určité heterogenity vzorku pouze orientační měření na nesetém vzorku, pro ostatní látky byla srovnávána účinnost SHG pro frakci o velikosti částic 100 – 125  $\mu\text{m}$  se standardem KDP o velikosti částic 100 – 150  $\mu\text{m}$ . **AZBA** dosahuje účinnosti SHG 22% hodnoty pro KDP, **MeHAMT-NO<sub>3</sub>** dosahuje účinnosti SHG 55% hodnoty pro KDP **HAMT-NO<sub>3</sub>** dosahuje účinnosti SHG 58% hodnoty pro KDP a **HAMT-Suc** dosahuje účinnosti SHG 30% hodnoty pro KDP. Dále byla pro **HAMT-NO<sub>3</sub>**, **HAMT-Suc** a **MeHAMT-NO<sub>3</sub>** změřena účinnost SHG v závislosti na velikosti částic. Jak je patrné z obrázků 41 a 42, **HAMT-NO<sub>3</sub>** a **HAMT-Suc** nevykazují fázový synchronismus a jejich potenciální využití pro generování druhé harmonické frekvence je tedy omezené. **MeHAMT-NO<sub>3</sub>** fázový synchronismus vykazuje (viz obrázek 43), je tedy potenciálně využitelným materiálem pro generování druhé harmonické frekvence.



Obrázek 41: Intenzita SHG v závislosti na velikosti částic pro **HAMT-NO<sub>3</sub>**. Červeně je vyznačena typická závislost pro materiály nevykazující fázový synchronismus.



Obrázek 42: Intenzita SHG v závislosti na velikosti částic pro **HAMT-Suc** Červeně je vyznačena typická závislost pro materiály nevykazující fázový synchronismus.



Obrázek 43: Intenzita SHG v závislosti na velikosti částic pro **MeHAMT-NO3**. Červeně je vyznačena typická závislost pro materiály vykazující fázový synchronismus.

## 7 Závěr

Celkově lze konstatovat, že byly splněny vytyčené cíle této diplomové práce. Byla dokončena charakterizace sloučeniny **AZBA**, započatá v předchozí bakalářské práci. Vzhledem k obtížné přípravě krystalů a nepříliš vysoké účinnosti SHG (22% KDP) však tento materiál není perspektivní pro případné aplikace v nelineární optice.

Dále bylo připraveno a charakterizováno sedm nových solí odvozených od 3-amino-1,2,4-triazinu a pro šest z nich byla provedena rentgenová strukturní analýza. Přehled připravených látek je uveden v tabulce 40. V kyselém prostředí dochází k adici molekuly vody nebo alkoholů na molekulu 3-amino-1,2,4-triazinu za vzniku chirálního produktu. Tato reakce poskytuje možnost velmi snadno modifikovat výchozí molekulu a také, díky chiralitě produktů, dále zvyšuje pravděpodobnost vzniku necentrosymetrických struktur. V případě **HAMT-NO<sub>3</sub>** dokonce dochází ke spontánní separaci enantiomerů do pravo- a levotočivých krystalů. Snaha o podpoření tvorby jednoho enantiomeru například použitím chirálních kyselin a alkoholů nebo separace enantiomerů z racemátu by mohla být velice účinná cesta k získání dalších necentrosymetrických materiálů.

Tabulka 40: Přehled nově popsaných solí

Zkratka	Název	Symetrie
<b>HAMT-NO<sub>3</sub></b>	dusičnan 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia	<b>N</b>
<b>HAMT-HO<sub>x</sub></b>	hydrogenoxalát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia	<b>C</b>
<b>HAMT-HMal</b>	hydrogenmalonát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia	?
<b>HAMT-Suc</b>	sukcinát 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydrotriazinia	<b>N</b>
<b>MeHAMT-NO<sub>3</sub></b>	dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia	<b>N</b>
<b>MeHAMT-SO<sub>4</sub></b>	síran 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydrotriazinia	<b>C</b>
<b>EtHAMT-SO<sub>4</sub></b>	síran 3-amino-5-ethoxy-4,5-dihydrotriazinia	<b>C</b>

Poznámka: **C** značí centrosymetrické uspořádání struktury, **N** necentrosymetrické. Pro **HAMT-HMal** nebyla provedena RTG strukturní analýza.

Vibrační spektra připravených látek byla interpretována na základě kvantově chemických výpočtů a výsledky této interpretace potvrzují přítomnost iontů nalezených rentgenovou strukturní analýzou. Na základě interpretace vibračních spekter bylo také možné určit přítomné ionty ve sloučenině **HAMT-HMal**, pro kterou se nepodařilo připravit vhodný monokrystal pro rentgenovou strukturní analýzu. Interpretace vibračních projevů solí organických kyselin je poněkud ztížena tím, že jeden z typických projevů nedisociované COOH skupiny, valenční vibrace v C=O při cca 1700 cm<sup>-1</sup>, má vlnočet velmi blízký valenční

vibraci dvojn  vazby C=N kationtu. Obě tyto vibrace jsou velmi intenzivn  v infra erven m spektru.

Pro sloučeniny krystalizující v necentrosymetrick m uspořadání bylo studováno generování druh  harmonick  frekvence na práškových vzorcích.  innost SHG vzhledem ke standardu KDP byla stanovena 58% pro **HAMT-NO3**, 30% pro **HAMT-Suc** a 55% pro **MeHAMT-NO3**. Dále byla pro tyto sloučeniny měřena činnost SHG v závislosti na velikosti častic a bylo zjiřt no, že sloučeniny **HAMT-NO3** a **HAMT-Suc** nevykazují f zov  synchronismus pro vlnovou délku budícího záření 800 nm a jejich př padn  využití pro SHG je tedy omezen . **MeHAMT-NO3** za uvedených podmínek f zov  synchronismus vykazuje a jeho NLO vlastnosti budou dále studovány na monokrystalu.



## 8 Citovaná literatura

- [1] F. Träger (Ed.): *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Springer **2007**.
- [2] S. Suresh, A. Ramanand, D. Jayaraman, P. Mani: *Reviews on Advanced Material Science*, **2012**, *30*, 175 – 183.
- [3] I. Matulková, I. Němec, P. Němec: *Československý Časopis pro Fyziku*, **2011** *61:2* 76-84.
- [4] P. S. Patil, S. M. Dharmaprakash, H. K. Fun, M. S. Karthikeyan: *Journal of Crystal Growth*, **2006**, *297*, 111 – 116.
- [5] W. L. Chen, P. S. Hu, A. Ghazaryan, S. J. Chen, T. H. Tsai, C. Y. Dong: *Computerized Medical Imaging and Graphics*, **2012**, *36*, 519 – 526.
- [6] K. Mohanalingam, M. Nethaji, P. K. Das: *Journal of Molecular Structure*, **1996**, *378(3)*, 177 – 188.
- [7] J. Zyss, J. Nicoud: *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1996**, *1(4)*, 533-546.
- [8] Y. Porter, K. M. Ok, N. S. P. Bhuvanesh, P. S. Halasyamani: *Chemistry of Materials*, 2001, *13(5)*, 1910 – 1915.
- [9] J. Baran, S. Debrus, M. May, H. Ratajczak: *Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Chemistry*, **2000**, *48*, 113 – 116.
- [10] C. Chen, R. Li, Y. Wu: *Journal of crystal growth* **1990**, *99*, 790-798.
- [11] O. Y. Borbulevych, R. D. Clark, A. Romero a kol.: *Journal of Molecular Structure*, **2002**, *604*, 73 – 86.
- [12] V. B. Jothy, D. Sajan, C. Ravikumar, I. Němec, C. N. Xia, V. K. Rastogi, I. H. Joe: *Journal of Raman Spectroscopy*, **2009**, *40*, 1822–1830.
- [13] M. S. Devi, P. Tharmaraj, C. D. Sheela, R. Ebenezer: *Journal of Fluorescence*, **2013**, *23*, 399–406.
- [14] Y. Sui, Y. G. Liu, J. Yin, J. Gao, Z. K. Zhu, D. Y. Huang, Z. G. Wang: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, *37*, 4330–4336.
- [15] Z. J. Zhou, X. P. Li, F. Ma, Z. B. Liu, Z. R. Li, X. R. Huang, Ch. Ch. Sun: *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 2414 – 2419.
- [16] W. H. Thompson, M. Blanchard-Desce, V. Alain, J. Muller, A. Fort, M. Barzoukas, J. T. Hynes: *Journal of Physical Chemistry*, **1999**, *103*, 3766-3771.
- [17] T. Vijayakumar, I. Hubert Joe, C. P. Reghunadhan Nairb, V. S. Jayakumara: *Journal of Raman Spectroscopy*, **2009**, *40*, 18–30.

- [18] X. Liu, Z. Wang, G. Zhang, X. Wang, A. Duan, Z. Sun, L. Zhu, D. Xu: *Journal of Crystal Growth*, **2007**, 308, 130 – 132.
- [19] T. Pal, T. Kar: *Journal of Crystal Growth*, **2005**, 276, 247–252.
- [20] I. Matulková, I. Němec, K. Teubner, P. Němec, Z. Mička: *Journal of Molecular Structure*, **2008**, 873, 46–60.
- [21] I. Matulková, I. Císařová, P. Němec, J. Kroupa, P. Vaněk, N. Tesařová, I. Němec: *Journal of Molecular Structure*, **2013**, 1044, 239–247.
- [22] I. Matulková, I. Němec, I. Císařová, P. Němec, P. Vaněk: *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 966, 23–32.
- [23] L. Li, M. Turnbull a kol.: *Inorganica chimica acta*, **2009**, 362, 3845-3852.
- [24] D. Sun, G. Luo a kol.: *Polyhedron*, **2010**, 29, 1243-1250.
- [25] X. Li, S. Deng, H. Fu: *Corrosion science*, **2011**, 53, 3241-3247.
- [26] A. Massoud, A. Hefnawya kol.: *Polyhedron*, **2009**, 28, 2794-2802.
- [27] M. Dubuisson, J. Rees, J. Marchand-Brynaert: *Mini-reviews in medicinal chemistry*, **2004**, 4, 421-435.
- [28] J. Kim, S. Shin, M. Matsuoka, K. Fukunishi: *Dyes and pigments* **1998**, 39, 341-357.
- [29] V.E. Borisenko, E.E. Kolmakov, A. Koll, A.G. Rjasnyi: *Journal of Molecular Structure*, **2007**, 828, 116–129.
- [30] M. Chao, E. Schempp, R. D. Rosenstein: *Acta Crystallographica B*, **1976**, 32, 288 – 290.
- [31] C. B. Aakeroy, P. D. Chopade, C. Ganser, A. Rajbanshi, J. Desper: *CrystEngComm*, **2012**, 14, 5845 – 5853.
- [32] C. B. Aakeroy, P. D. Chopade, C. Ganser, J. Desper: *Chemical Communications*, **2011**, 47, 4688 – 4690.
- [33] D. Foucher, S. Wylie, D. H. Macartney, A. J. Lough: *Acta Crystallographica E*, **2010**, 66, o60.
- [34] D. Schilter, J. K. Clegg, M. M. Harding, L. M. Rendina: *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 239 – 247.
- [35] M. F. Badie: *Alexandria Journal of Pharmaceutical Sciences*, **1991**, 5, 7 – 10.
- [36] S. Yurdakul, S. Tanribuyurdu: *Journal of Molecular Structure*, **2013**, 1052, 57–66.
- [37] G. J. Perpetuo, J. Janczak: *Acta Crystallographica C*, **2002**, 58, o431 – o432.
- [38] L. Ch. Hwang, R. R. Wu, S. Y. Jane, G. H. Lee: *Analytical Sciences: X-Ray Structure Analysis Online*, **2003**, 19, x73.

- [39] P. Zuman: *ARKIVOC*, **2002** (i) 85-140.
- [40] L. Ch. Hwang, J. H. Wang, Ch. Ch. Tzeng, G. H. Lee, S. M. Peng: *Analytical Sciences*, **2002**, *18*, 723.
- [41] M. S. I. Makki, R. M. Abdel-Rahman, K. A. Khan: *Journal of Chemistry*, **2014**.
- [42] GAUSSIAN, INC., *GAUSSIAN 03*, Revision E.01, Wallingford CT., 2003.
- [43] Y. Hiroshi, E. Akito, M. Hiroatsu: *Chemical Physics Letters*, **2000**, *325*, 477–483.
- [44] D. Michalska, R. Wysokiński, *Chemical Physics Letters*, **2005**, *403*, 211-217.
- [45] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland: *GausView*, Version 4.1.2, Semichem, Inc. Shawnee Mission **2006**.
- [46] Bruker (2007): *APEX*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [47] Bruker (2007): *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [48] G. M. Sheldrick: *Acta Crystallographica*, **2008**, *A64*, 112-122.
- [49] PANalytical B.V., *X'Pert HighScore 2.2e* **2009**.
- [50] K. Brandenburg: *DIAMOND 3.2h*, Crystal Impact GbR. Bonn, Germany, **1997**.
- [51] M. Kloda: *Bakalářská Práce*, **2010**, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Praha .
- [52] C. Y. Panicker, H. T. Varghese, A. John, D. Philip, H. I. S. Nogueira: *Spectrochimica acta part A*, **2002**, *58* 1545-1551.
- [53] Horák, M.; Papoušek, D.: *Infračervená spektra a struktura molekul*, **1976**, Academia Praha.
- [54] C. W. Bock, R. L. Redington: *Journal of Chemical Physics*, **1986**, *85*, 5391 – 5400.
- [55] P. Tarakeshwar, S. Manogaran: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **1996**, *362*, 77 – 99.

## 9 Přílohy

### Příloha 1: Základní krystalografická data

#### Příloha 1.1: Základní krystalografická data **AZBA**

Kód	<b>AZBA</b>
Empirický vzorec	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Molekulová hmotnost	218,78
Teplota měření (K)	150(2)
<i>a</i> (Å)	10,2666(7)
<i>b</i> (Å)	3,6452(3)
<i>c</i> (Å)	13,292(1)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	107,219(3)
$\gamma$ (°)	90,00
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	475,13(6)
Z	2
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,529
Krystalografická soustava	monoklinická
Prostorová grupa	<i>Pc</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,135
F(000)	228
Velikost krystalu (mm)	0,56x0,12x0,08
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD, MoK $\alpha$ 0,71073 Å
Skenovací technika	$\omega$ a $\varphi$ skeny
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,0
Rozsah <i>h, k, l</i>	-12 – 12, -4 – 3, -16 – 12
Rozsah $\theta$ (°)	3,21 – 27,34
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4668/1562 (0.0463)
Počet pozorovaných difrakcí	1353
Korekce na absorpci	multi-scan
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Váhové schéma	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$ $a = 0,0487$ $b = 0,0244$
Počet upřesňovaných parametrů	136
<i>R, wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0370; 0,0883
<i>R, wR</i> (všechna data)	0,0448; 0,0919
Hodnota <i>S</i>	1,068
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,293; -0,221
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL97
Použité programy	SHELXL97, APEX2, SAINT

Příloha 1.2: Základní krystalografická data **HAMT-NO3**, **HAMT-HOx** a **HAMT-Suc**

Kód	<b>HAMT-NO3</b>	<b>HAMT-HOx</b>	<b>HAMT-Suc</b>
Empirický vzorec	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
Molekulová hmotnost	177,14	204,15	173,16
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	4,4178(3)	9,5518(3)	23,115(1)
<i>b</i> (Å)	5,6397(4)	10,9690(3)	28,372(1)
<i>c</i> (Å)	7,0615(4)	7,7197(3)	4,6363(2)
$\alpha$ (°)	88,382(3)	90,00	90,00
$\beta$ (°)	84,460(3)	100,689(1)	90,00
$\gamma$ (°)	83,227(3)	90,00	90,00
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	173,87(2)	794,79(5)	3040,6(2)
Z	1	4	16
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,692	1,706	1,513
Krystalografická soustava	triklinická	monoklinická	ortorombická
Prostorová grupa	<i>P1</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Fdd2</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,153	0,153	0,126
F(000)	92	424	1456
Velikost krystalu (mm)	0,45x0,35x0,34	0,57x0,45x0,42	0,50x0,35x0,09
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD, MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\varphi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,9	99,8	99,9
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-5 – 5, -5 – 7, -9 – 8	-12 – 11, -14 – 10, -10 – 7	-30 – 27, -36 – 24, -4 – 6
Rozsah $\theta$ (°)	2,90 – 27,44	2,86 – 27,45	2,27 – 27,42
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2070/1277 (0,0207)	5279/1827 (0,0165)	3394/1460 (0,0259)
Počet pozorovaných difrakcí	1258	1644	1380
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0323 <i>b</i> = 0,0299	<i>a</i> = 0,0473 <i>b</i> = 0,3192	<i>a</i> = 0,0406 <i>b</i> = 2,4882
Počet upřesňovaných parametrů	109	127	109
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0250; 0,0616	0,0320; 0,0896	0,0295; 0,0727
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0254; 0,0618	0,0362; 0,0866	0,0320; 0,0755
Hodnota <i>S</i>	1,081	1,036	1,056
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,202; -0,203	0,317; -0,337	0,181; -0,174
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL97		
Použité programy	SHELXL97, APEX2, SAINT		

Příloha 1.3: Základní krystalografická data **MeHAMT-NO3**, **MeHAMT-SO4** a **EtHAMT-SO4**

Kód	<b>MeHAMT-NO3</b>	<b>MeHAMT-SO4</b>	<b>EtHAMT-SO4</b>
Empirický vzorec	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S
Molekulová hmotnost	191,16	354,36	382,42
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	250(2)
<i>a</i> (Å)	12,0457(7)	7,3475(2)	7,0432(3)
<i>b</i> (Å)	31,861(2)	7,7244(3)	21,079(1)
<i>c</i> (Å)	8,2981(5)	13,2840(4)	12,5881(6)
$\alpha$ (°)	90,00	88,879(1)	90,00
$\beta$ (°)	90,00	83,252(1)	101,858(2)
$\gamma$ (°)	90,00	85,515(1)	90,00
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	3184,7(3)	746,38(4)	1829,0(2)
Z	16	2	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,595	1,577	1,389
Krystalografická soustava	ortorombická	triklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>Fdd2</i>	<i>P-1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,140	0,264	0,221
F(000)	1600	372	808
Velikost krystalu (mm)	0,68x0,31x0,17	0,61x0,35x0,27	0,48x0,20x0,12
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD, MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\varphi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	100,0	99,9	99,9
Rozsah <i>h, k, l</i>	-15 – 13, -40 – 41, -10 – 10	-9 – 9, -10 – 9, -17 – 16	-8 – 8, -20 – 26, -15 – 10
Rozsah $\theta$ (°)	2,56 – 27,47	2,65 – 27,53	3,08 – 25,83
Změřené difrakce/nezávislé	4939/1803	9622/3434	10825/3606
( <i>R</i> <sub>int</sub> )	(0,0171)	(0,0165)	(0,0691)
Počet pozorovaných difrakcí	1755	3076	2138
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$		
	$P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0394	<i>a</i> = 0,0452	<i>a</i> = 0,0563
	<i>b</i> = 1,7984	<i>b</i> = 0,3185	<i>b</i> = 0,2277
Počet upřesňovaných parametrů	119	210	228
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0241; 0,0637	0,0307; 0,0803	0,0523; 0,1069
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0248; 0,0643	0,0353; 0,0833	0,1087; 0,1278
Hodnota <i>S</i>	1,037	1,028	1,005
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,154; -0,183	0,303; -0,436	0,314; -0,267
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL97		
Použité programy	SHELXL97, APEX2, SAINT		

## Příloha 2: Data z práškové RTG difrakce

Příloha 2.1: Data z práškové RTG difrakce pro **AZBA**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
9,04	9,79	8	28,04	3,18	100
13,95	6,35	24	28,59	3,12	16
14,20	6,24	13	29,81	3,02	3
14,65	6,05	3	30,06	2,97	5
16,58	5,35	4	30,50	2,93	2
18,09	4,90	53	31,45	2,54	5
18,76	4,73	26	32,07	2,79	4
19,13	4,64	3	34,31	2,61	3
19,32	4,59	36	35,06	2,56	5
24,85	3,58	3	36,59	2,46	6
25,51	3,49	5	37,98	2,37	3
25,75	3,46	7	39,16	2,30	6
26,01	3,43	7	41,08	2,20	4
26,73	3,36	5	42,63	2,12	2
27,23	3,27	26	43,44	2,08	3
27,71	3,22	23	44,08	2,05	3

Příloha 2.2: Data z práškové RTG difrakce pro **HAMT-NO3**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
8,35	10,59	13	30,30	2,95	76
12,56	7,05	20	31,16	2,87	3
15,74	5,63	1	31,71	2,82	1
19,82	4,48	7	33,75	2,66	2
20,23	4,39	9	34,59	2,59	2
20,49	4,33	8	36,41	2,47	1
22,98	3,87	12	36,89	2,43	3
24,42	3,65	3	38,16	2,36	5
24,70	3,60	16	39,61	2,27	3
25,21	3,53	10	41,03	2,20	1
26,50	3,36	2	41,98	2,15	1
26,94	3,31	100	46,35	1,96	1
28,48	3,13	2	54,31	1,69	1
29,35	3,04	5	57,61	1,60	1

Příloha 2.3: Data z práškové RTG difrakce pro **HAMT-HOx**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
12,03	7,35	3	26,36	3,38	14
14,15	6,26	28	26,96	3,31	47
14,62	6,06	3	28,18	3,17	27
16,17	5,48	45	29,48	3,03	4
18,82	4,71	74	31,07	2,88	8
19,47	4,56	11	31,59	2,83	18
20,46	4,34	24	32,29	2,77	8
21,05	4,22	16	33,11	2,71	9
21,62	4,11	14	34,02	2,64	14
23,34	3,81	10	34,48	2,60	4
24,19	3,68	10	35,42	2,53	3
24,73	3,60	7	35,65	2,52	4
25,41	3,51	12	36,95	2,43	3
25,84	3,45	100	38,12	2,36	8
26,15	3,41	14	39,73	2,27	3

Příloha 2.4: Data z práškové RTG difrakce pro **HAMT-HMal**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
8,44	10,48	3	27,32	3,26	25
15,19	5,83	80	28,79	3,10	100
17,50	5,07	96	30,56	2,92	28
20,16	4,41	42	31,16	2,87	18
21,25	4,18	32	32,78	2,73	11
22,95	3,88	25	34,58	2,59	15
23,50	3,79	27	36,04	2,49	9
25,23	3,53	23	39,21	2,30	5
25,96	3,43	21	41,94	2,15	5
26,64	3,35	29	43,21	2,09	5



Příloha 2.5: Data z práškové RTG difrakce pro **HAMT-Suc**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
9,93	8,91	11	27,37	3,26	41
12,53	7,07	36	28,82	3,10	6
14,72	6,02	70	29,46	3,03	63
15,38	5,76	10	29,57	3,02	76
16,62	5,33	100	29,97	2,98	6
19,70	4,51	47	30,97	2,88	14
20,04	4,43	5	31,51	2,84	31
20,22	4,39	8	32,54	2,75	14
20,35	4,36	5	33,51	2,67	7
21,63	4,11	93	34,42	2,60	5
22,04	4,03	8	35,28	2,54	8
22,54	3,94	5	36,95	2,43	10
23,99	3,71	21	39,50	2,28	8
24,38	3,65	20	40,21	2,24	5
25,07	3,55	38	47,54	1,91	6
26,35	3,38	8	19,83	1,83	5

Příloha 2.6: Data z práškové RTG difrakce pro **MeHAMT-NO3**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
5,54	15,96	2	28,01	3,18	2
10,59	8,35	2	28,19	3,16	3
11,04	8,02	100	30,93	2,89	3
13,21	6,70	4	31,18	2,87	8
15,46	5,73	28	31,43	2,84	12
18,20	4,88	4	33,36	2,68	1
18,93	4,69	11	36,58	2,45	2
22,04	4,03	27	36,83	2,44	3
23,33	3,81	8	44,59	2,03	3
24,42	3,64	6	44,89	2,02	4
25,41	3,51	2	45,21	2,00	2
25,67	3,48	6	49,52	1,84	1
26,52	3,36	57			

Příloha 2.7: Data z práškové RTG difrakce pro **MeHAMT-SO4**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
6,76	13,07	23	24,46	3,64	10
11,59	7,63	7	24,79	3,59	26
12,21	7,25	16	25,38	3,51	6
13,18	6,72	15	26,17	3,40	11
13,40	6,61	16	26,93	3,31	11
16,18	5,48	21	27,94	3,19	17
17,01	5,21	5	28,19	3,16	8
17,44	5,09	21	29,22	3,05	21
18,04	4,92	8	29,41	3,03	20
19,25	4,61	12	29,81	2,99	8
20,12	4,41	24	30,70	2,90	11
21,01	4,23	4	30,87	2,89	12
22,23	4,00	100	32,60	2,74	9
23,12	3,84	44	33,71	2,66	8
23,33	3,81	43	35,57	2,52	10
24,13	3,68	23	36,50	2,46	5

Příloha 2.8: Data z práškové RTG difrakce pro **EtHAMT-SO4**

2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)	2 $\theta$ (°)	Mezirovinná vzdálenost (Å)	Relativní intenzita (%)
8,35	10,59	100	22,18	4,01	18
14,50	6,11	3	23,16	3,84	12
14,94	5,93	9	23,30	3,82	18
15,40	5,75	3	24,08	3,70	5
16,66	5,32	4	24,78	3,59	4
16,83	5,27	6	25,05	3,55	7
17,65	5,02	3	25,32	3,52	10
18,05	4,91	39	26,34	3,38	4
18,36	4,84	8	27,18	3,28	4
19,11	4,64	5	30,11	2,97	3
19,21	4,62	4	31,07	2,88	3
21,27	4,18	9	33,55	2,67	3
21,71	4,09	6			