

STRUKTURNÍ ANALÝZA PEVNÝCH LÁTEK V CHEMICKÉ SEKCI PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE

IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA
a IVAN NĚMEC

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2
cisarova@natur.cuni.cz

Došlo 17.9.10, přijato 25.10.10.

Klíčová slova: strukturní analýza, rentgenová difrakce, historie, katalýza, enantiosektivní allylová alkylace, krystalové inženýrství, vodíkové vazby, nelineárně optické materiály

Obsah

1. Útržky z historie rentgenové laboratoře v budově chemických kateder – *Ivana Císařová*
2. Příklad aplikace strukturní analýzy v organokovové chemii a katalýze – *Petr Štěpnička*
3. Strukturní analýza v krystalovém inženýrství materiálů pro nelineární optiku – *Ivan Němec*

1. Útržky z historie rentgenové laboratoře v budově chemických kateder

Je zřejmé, že na rozdíl od mnohých jiných věcí, pracoviště je tím váženější, čím je starší. A tak jsme podnikli hluboký výzkum počátků zkoumání hmoty pomocí rentgenova záření v budově, která dnes patří chemické sekci Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. A vskutku, oprávněně se tato metoda řadí k nejpřednějším, neboť v jejích počátcích stojí sám největší genius české vědy. Bohužel fundamentální, dosud neobjevené práce Cimrmanovy v této oblasti, zůstaly neobjeveny i nadále. Dochovala se pouze fotografie velikána (obr. 1), na níž spolu s Františkem Josefem I., jistě ne náhodou, otevírají budovu nynějších chemických kateder právě deset let po objevu paprsků X.

Járu Cimrmana je vidět v pozadí za mocnářem ve dveřích budovy. O předmětu, který drží v rukou, se vedou spory, převažujícím názorem je, že se jedná o první prototyp Cimrmanovy kyvadlové rentgenové lampy, z níž toliko dochovaný držák byl poté patentován jako metronom.

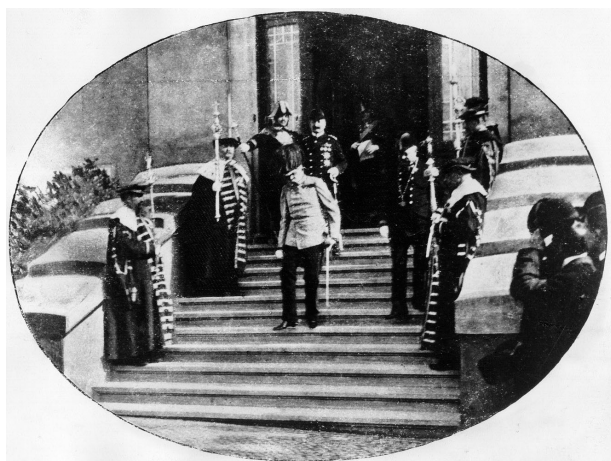
Slibný začátek, předbíhající začátky všech ostatních¹, přerušila světová válka, a tak dokumentované rentgenové experimenty do budovy chemických kateder přicházejí až poté, co nacismus vyštval z Německa koncem třicátých let

českosobudějovického rodáka Jana Böhma. Profesor Böhm pracoval v oblasti rentgenové difrakce a spektrografie již od konce první světové války. Spolupracoval s Karlem Weissenbergem na konstrukci rentgenového goniometru a vybudoval rentgenovou laboratoř ve Freibergu. S jeho příchodem na Fyzikálně-chemický ústav Pražské německé university jsou pak spojovány první experimenty používající rentgenovo záření.

Z té doby se bohužel do současnosti také nic nedochovalo, rentgenový přístroj Siemens s Debyeovými-Scherrerovými komůrkami předválečné výroby byl zrušen v důsledku neočekávané návštěvy hygienika v roce 1959. Tím přišla laboratoř o jediný experimentální přístroj a je zásluhou profesora Josefa Louba, že to nebyl konec i celé laboratoře, nýbrž že se zde naopak obor rentgenové difrakce nadále rozvíjel.

Již tři roky po hygienické katastrofě bylo pracoviště vybaveno dvěma rentgenovými přístroji s komůrkami pro snímkování prášků a Weissenbergovým goniometrem. V témže roce začala spolupráce s Ústavem fyziky pevných látek ČSAV, zejména s dr. Alanem Línkem a Ing. Ctíradem Novákem. Díky ní získala laboratoř nejen další rentgenový zdroj s Weissenbergovým goniometrem z přebytků Ústavu fyziky pevných látek, především však místo, kam je možné se obrátit o radu, jak je tomu ostatně dodnes. Od roku 1962 byla na katedře zavedena rentgenostrukturní analýza jako obor výzkumu. První upřesněná struktura Te_2SO_7 pak byla publikována v roce 1965 (cit.²). (Poznámka: Struktura hexabromotelluričitanu draselného stanovená o málo dříve byla prezentována pouze v rámci jednoho z odborných setkání).

Roku 1965 se rentgenová krystalochemie začala přednášet jako jednosemestrová přednáška a několik úloh se



Obr. 1. Panovník odchází z Českého chemického ústavu Na Slupi vyprovázen geniem české vědy J. Cimrmanem

stalo součástí kurzu pokročilých praktik. Vývoj pracoviště lze dokumentovat následujícími čísly: V letech 1962–1985 bylo zhotoveno 13 800 snímků nebo difraktogramů práškových vzorků a vyřešeno 26 struktur monokrystalů a to především pomocí měření na spřátelených čtyřkruhových difraktometrech ve Fyzikálním ústavu a Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd. V té době se na katedře strukturální analýze věnovali tři vědeckí pracovníci, kromě dr. Louba i dr. Jana Podlahová a dr. Bohumil Kratochvíl a laborantka, paní Vlastimila Pitterová. V oboru byla vyškolená řada diplomantů, publikační činnost se zaměřovala především na oblast strukturální analýzy monokrystalů.

Tento stav trval v podstatě až do počátku 90. let minulého století, kdy se zásadním způsobem změnilo experimentální vybavení laboratoře. V roce 1989 byl zakoupen práškový difraktometr URD6 s generátorem IRIS a o čtyři roky později se profesoru Loubovi podařilo uspět se svým projektem u Grantové agentury ČR a v roce 1994 byl zakoupen čtyřkruhový difraktometr CAD4-MACHIII, umožňující změřit experimentální data pro jeden krystal v průměru během jednoho týdne. Potřeby chemického výzkumu na katedře a spolupracujících ústavech ale brzy vyčerpaly možnosti tohoto zařízení a v roce 2000 bylo proto vytvořeno, opět díky podpoře Grantové agentury ČR, metodické Centrum molekulových a krystalových struktur, jehož nejpodstatnější částí je difraktometr s CCD plošným detektorem, díky němuž se řádově zvětšil počet stanovovaných krystalových struktur na ca. 350 za rok. V roce 2009 pak byl nahrazen již zastaralý práškový difraktometr novým difraktometrem Philips XPertPRO.

Zaměřením pracoviště je strukturální analýza monokrystalů malých molekul, tedy látek od minerálů až po sloučeniny s několika sty nevodíkových atomů v základní buňce, přičemž největší podíl tvoří nově syntetizované látky v základním chemickém výzkumu. Jelikož hlavním cílem metodického centra bylo učinit strukturální stanovení snadno a rychle dostupným pro širokou vědeckou komunitu, jsou zde měřeny vzorky nejen z Přírodovědecké fakulty, ale i z celé řady spolupracujících univerzitních i akademických laboratoří. Práškové metody se používají v kvalitativní a kvantitativní fázové analýze a ve studiu reálné struktury vzorků z materiálového výzkumu.

Šířením významu strukturální analýzy naplňuje laboratoř geniální ideu svého věhlasného předchůdce, která je patrná z dochovaného útržku dopisu velikána Albertu Einsteinovi, v té době věnujícímu se studiu fotoefektu.

Psáno v Praze, 18.2.1905

„... poté jsem upravil ohnisko kyvadlové lampy a získal kvanta záření. Mohl jsem tudíž konečně dosáhnout svého cíle nejvyššího a osvětlit jeho strukturu, neboť struktura, milý Alberte, jest v jádře všeho.“

(Zbylé části dopisu jsou nenávratně ztraceny, a tak není známo, zda Cimrman určil strukturu fotonu nebo krystalu své oblíbené látky).

2. Příklad aplikace strukturální analýzy v organokovové chemii a katalýze

Význam a široké možnosti monokrystalové rentgenostrukturální analýzy lze demonstrovat i na příkladu studia synteticky významných organických reakcí katalyzovaných komplexy přechodných kovů. Je nutné si uvědomit, že vlastní katalytické částice jsou ve většině případů příliš reaktivní, než aby bylo možné je izolovat, krystalizovat a stanovit jejich strukturu pomocí difrakce rentgenového záření. Rentgenostrukturální analýza může nicméně přinést podstatné informace o složení katalytických prekurzorů (jako je kupříkladu stanovení koordinační geometrie a způsobu koordinace podpůrných ligandů) nebo o geometrickém uspořádání modelových sloučenin, které jsou předpokládány katalytickými intermediáty.

Obojí dokládají pokusy o vysvětlení katalytických výsledků dosažených v enantioselektivní allylové alkylaci 1,3-difenylallyl-acetátu dimethyl-malonátem (schéma 1) prováděné v přítomnosti palladiových katalyzátorů s chirálními ferrocenovými ligandy. Enantioselektivní allylová alkylace^{3–9} je nukleofilní substitucí, jejíž obecně přijímaný reakční mechanismus (schéma 2) předpokládá vznik η^3 -allylových komplexů z allylových substrátů. Ty jsou v dalším kroku atakovány nukleofilem a následně substituční produkt odstoupí z koordinační sféry kovu. Zdrojem chiralit v reakci je chirální ligand, který

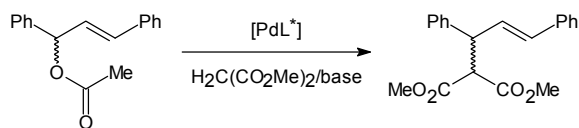


Schéma 1. Asymetrická allylová alkylace 1,3-difenylallyl-acetátu dimethyl-malonátem

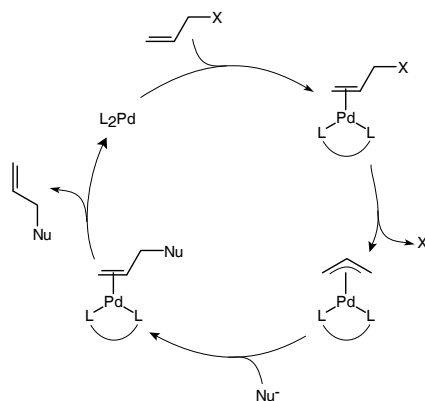


Schéma 2. Předpokládaný mechanismus allylové substituce (L–L = ligand, X = odstupující skupina, Nu = nukleofil)

(zjednodušeně vyjádřeno) rozlišuje terminální allylové uhlíky. Tyto uhlíky pak reagují s odlišnou rychlostí, což vede ke směsi obou enantiomerních produktů avšak s rozdílným zastoupením. Snahou je, aby toto zastoupení bylo co nejodlišnější od poměru 50:50, jenž odpovídá racemické směsi, v ideálním případě 100:0 (tj. jediný isomer). Z praktických důvodů se v této reakci běžně využívá katalyzátorů i nukleofilů generovaných *in situ* z vhodných stabilních prekurzorů (tj. $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ + vhodný chirální ligand pro pre-katalyzátor a dimethyl-malonát + báze jako náhrada „definovaných“ solí s aniontem $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2^-$).

Vzhledem k výše uvedenému se pro studium vlivu ligandů jeví výhodné připravit a strukturně charakterizovat komplexní kation $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)(\text{L-L})]^+$ ($\text{Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3 = 1,3\text{-difenyllallyl}$, L-L = chelatující ligand), který je předpokládaným reakčním intermediátem. Tyto ionty lze v podobě solí s vhodnými anionty získat poměrně snadno reakcí dimeru $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Cl}]_2$ s testovaným ligandem a následným odnětím chloridového iontu stříbrnou solí, které vede k chelataci (schéma 3). To se podařilo i v případě dvou strukturně příbuzných ferrocenových amidofosfinových ligandů studovaných na našem pracovišti (schéma 4)^{10,11}. Získané látky byly izolovány v monokrystalické podobě vhodné pro rentgenostrukturní analýzu (obr. 2).

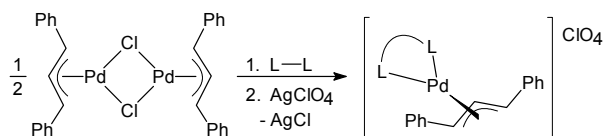
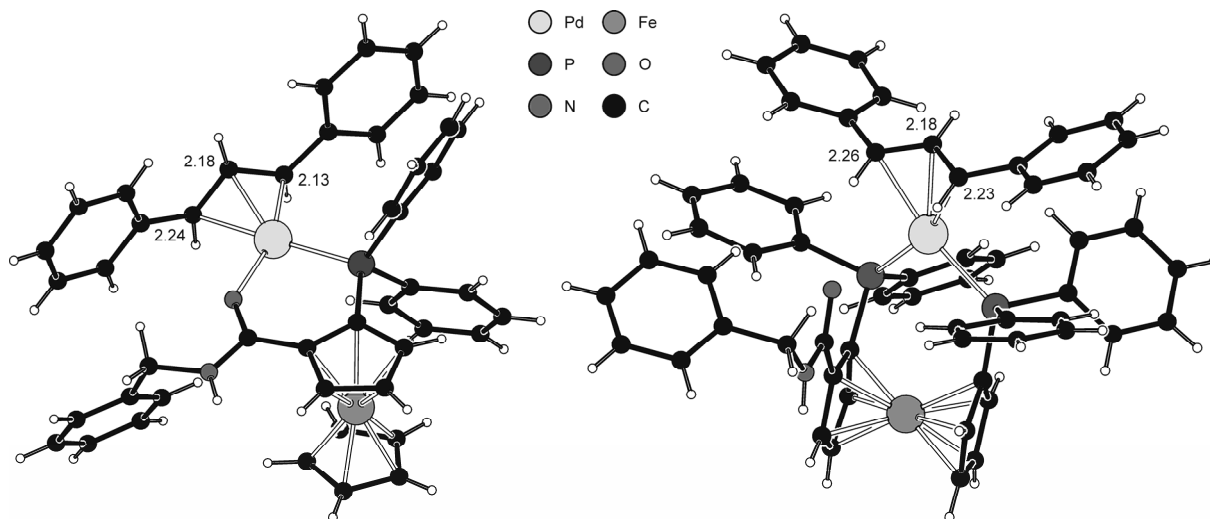


Schéma 3. Příprava kationtových (η^3 -allyl)palladnatých komplexů



Obr. 2. Struktury kationtů v komplexech $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1,3-Ph}_3\text{C}_3\text{H}_3)(\text{Ia})]\text{ClO}_4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (vlevo) a $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1,3-Ph}_3\text{C}_3\text{H}_3)(\text{IIa})]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ (vpravo) nakreslené programem PLATON¹². Jednotlivé vzdálenosti Pd-C(allyl) (v Å) jsou uvedeny přímo v obrázku

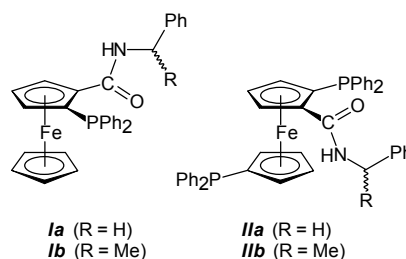


Schéma 4. Ligandy L-L testované v asymetrické allylové alky-laci 1,3-difenyllallyl-acetátu dimethyl-malonátem

V případě komplexu $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1,3-Ph}_3\text{C}_3\text{H}_3)(\text{Ia})]\text{ClO}_4$ bylo zjištěno, že se ligand **Ia** váže jako O,P-chelatující donor prostřednictvím své fosfinové skupiny a amidovového kyslíku. V případě $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1,3-Ph}_3\text{C}_3\text{H}_3)(\text{IIa})]\text{ClO}_4$ se ferrocenový ligand rovněž koordinuje jako chelatující donor, avšak prostřednictvím obou svých fosfinových funkcí. Toto vysvětluje katalytické výsledky, které prokázaly, že ligandy typu **I** poskytují produkty s podstatně vyššími enantiomerními přebytky než ligandy typu **II**. Strukturní data dovolují najít důvodů hned několik. Zaprvé, donory **I** jsou schopny díky koordinaci dvou různých donorových atomů elektronicky diferencovat konce allylové skupiny, na kterých dochází k substituci. V případě ligandů **II** vznikají víceméně symetrické P,P-cheláty a elektronická diskriminace je tak jen minimální (to se projevuje v délkách vazeb Pd-C(allyl), viz obr. 2). Zadrugé, v případě ligandů **I** je koordinací doveden zdroj chiral-ity (rovina disubstituovaného cyklopentadienylového kruhu event. i chirální substituent v amidovém zbytku) do blízkosti kovu, na kterém reakce probíhá. V intermediátech vzniklých z ligandů **II** je kovové centrum od roviny chira-

lity i od amidové skupiny poměrně vzdálené a vliv substituentu v amidové části se tak omezí pouze na případné sterické bránění.

3. Strukturální analýza v krystalovém inženýrství materiálů pro nelineární optiku

Strukturální analýza je rovněž zcela zásadní metodou studia produktů krystalového inženýrství – oboru, jehož cílem je příprava krystalického materiálu s požadovanými vlastnostmi. Pro získání takového materiálu je kromě správné volby navržených molekulových stavebních bloků nezbytné hlouběji pochopit i jednotlivé interakce podílející se na vzniku krystalu. Intermolekulární interakce využívané na poli krystalového inženýrství lze na základě jejich typu rozdělit¹³ do následujících skupin: (a) kovalentní vazby, (b) iontové vazby, (c) ion-dipól interakce, (d) dipól-dipól interakce, (e) kation- π interakce, (f) π - π interakce a (g) van der Waalovy síly. Jednotlivé interakce nalézají různé uplatnění v materiálové chemii a krystalovém inženýrství; obecně však můžeme konstatovat, že jedním z klíčových typů intermolekulárních interakcí jsou vodíkové vazby, které patří mezi interakce typu dipól-dipól.

Vodíkové vazby jsou totiž s úspěchem používány^{14–16} jako efektivní nástroj topologické kontroly krystalové formy. Zásadním způsobem tak ovlivňují fyzikální vlastnosti získaných krystalů a některé aspekty jejich vlivu je možné diskutovat i s ohledem na existenci vybraných fyzikálních vlastností, v našem případě nelineárních optických (NLO) vlastností – generování druhé harmonické frekvence (SHG).

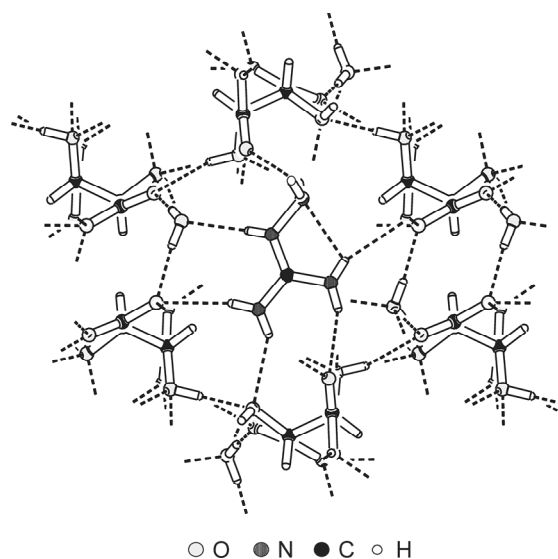
V centru našeho zájmu jsou konkrétně materiály vycházející z polarizovatelných organických molekul. V této oblasti krystalového inženýrství je především využita schopnost vodíkových vazeb vhodně orientovat organické molekuly a jejich kationty v krystalových strukturách, která umožňuje přípravu řady nových materiálů pro nelineární optiku^{17–21}, jenž jsou v případě necentrosymetrického uspořádání perspektivní i pro SHG. Generování druhé harmonické frekvence patří mezi technicky velmi zajímavé^{22–24} nelineární optické vlastnosti charakterizované polárním tenzorem 3. řádu. Tento typ NLO chování můžeme tedy očekávat pouze u sloučenin krystalizujících v prostorových grupách bez středu symetrie.

Zvláštní pozornost v diskutované skupině materiálů zasluhují soli organických molekul s anorganickými i organickými kyselinami. Organické polarizovatelné kationty jsou zde nositeli NLO vlastností a aniontová část sloučenin přispívá především k teplotní a optické odolnosti krystalů. V ideálním případě vodíkové vazby u těchto materiálů nejen zabraňují nevhodnému (nicméně přírodou preferovanému) centrosymetrickému uspořádání organických kationtů, ale i významně přispívají k celkové mřížkové energii krystalu¹⁵ a v neposlední řadě také k jejich NLO vlastnostem^{25,26}.

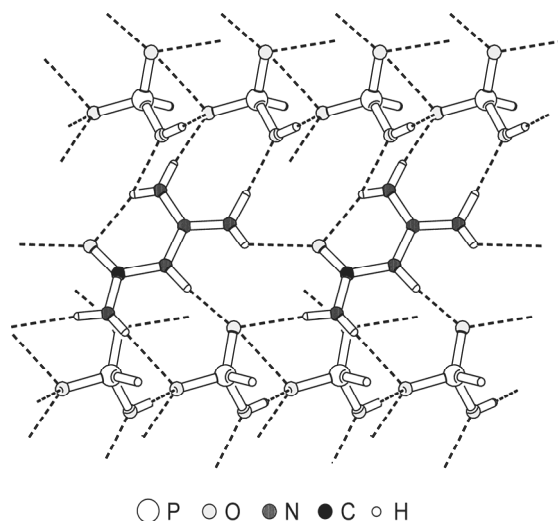
Výchozím krokem při přípravě nových sloučenin

v naší cílové skupině materiálů je výběr vhodné organické SHG aktivní molekuly. Ideálním nástrojem v tomto kroku jsou kvantově-chemické výpočty, které umožňují kvantifikaci jednotlivých složek tenzoru polarizability pro perspektivní molekuly a jejich kationty. V následujícím textu jsou diskutovány krystalové struktury čtyř charakteristických zástupců úspěšných produktů krystalového inženýrství ze dvou námi studovaných skupin materiálů pro SHG.

První skupinu tvoří soli derivátů guanidinu – tj. dusíkatých „Y-aromatických“ bází. Konkrétně byla v této skupině připravena a charakterizována řada solí^{27–32} aminoguanidinu, biguanidu, fenylobiguanidu a guanylmočoviny



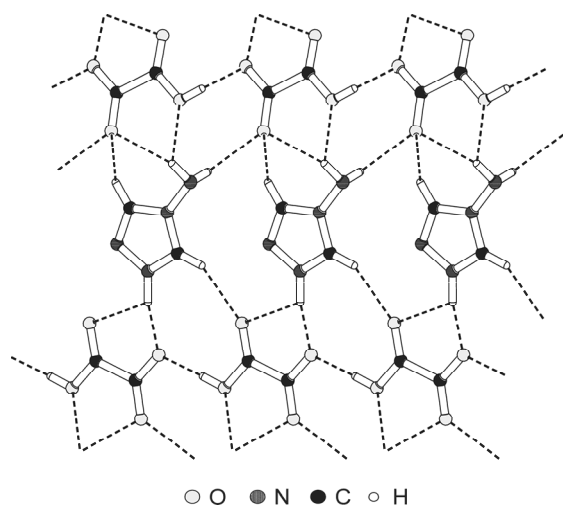
Obr. 3. Základní strukturální motiv monohydrátu hydrogen-L-tartrátu aminoguanidinia(1+) (prostorová grupa $P2_12_12_1$)



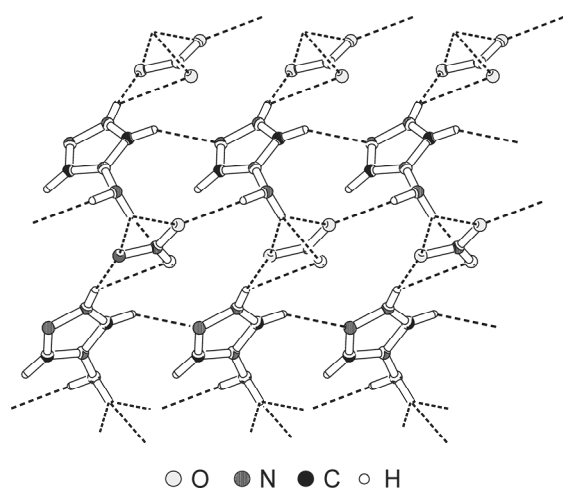
Obr. 4. Základní strukturální motiv hydrogenfosforitanu guanylmočoviny (prostorová grupa Cc)

s organickými i anorganickými kyselinami. Ilustrativním příkladem demonstrujícím využití chirálních dikarboxylových kyselin v krystalovém inženýrství je monohydrát hydrogen-L-tartrátu aminoguanidinia(1+) (cit.²⁸), jehož krystalová struktura (viz obr. 3) vychází z 3-D sítě tvořené anionty a molekulami vody pomocí vodíkových vazeb typu O-H...O. Izolované kationty aminoguanidinia(1+) jsou vodíkovými vazbami typu N-H...O fixovány v kavitách této sítě.

V případě dalšího velmi perspektivního materiálu, kterým je hydrogenfosforitan guanylmočoviny³¹, bylo vhodné prostorové orientace planárních kationtů dosaženo (prostřednictvím vodíkových vazeb typu N-H...O) díky vzniku anorganických aniontových vrstev (tvořených hydrogenfosforitanovými řetězci s vodíkovými vazbami typu O-H...O) (viz obr. 4).



Obr. 5. Základní strukturální motiv hydrogenoxalátu 4-amino-1,2,4-triazolia(1+) (prostorová grupa $P2_1$)



Obr. 6. Základní strukturální motiv dusičnanu 4-amino-1,2,4-triazolia(1+) (prostorová grupa Cc)

Druhá skupina studovaných materiálů je odvozena od solí dusíkatých pěti- a šestičlenných heteroaromatických sloučenin, jakými jsou např. aminoderiváty triazolů^{32–34} nebo pyrimidinu³⁵. Úspěšným příkladem čistě organické soli z této skupiny je vrstevnatá struktura hydrogenoxalátu 4-amino-1,2,4-triazolia(1+) (cit.³⁴). Jak je patrné z obr. 5, je tento materiál zajímavý i tím, že se na orientování jednotlivých kationtů mezi hydrogendikarboxylátovými řetězci podílejí kromě vodíkových vazeb typu N-H...O i slabé vazby typu C-H...O (cit.³⁶).

Poslední uváděný příklad ilustruje skutečnost, že ne-centrosymetrického krystalového uspořádání lze dosáhnout i u solí s anorganickými anionty, jenž mohou být pouze akceptory vodíkových vazeb. Tímto příkladem je dusičnan 4-amino-1,2,4-triazolia(1+) (cit.³²) kde izolované dusičnanové anionty vystupují jako akceptory vodíkových vazeb typu N-H...O (převážně vícestředových) (viz obr. 6). Vzájemná orientace kationtů je v této struktuře ovlivněna i slabými interakcemi typu C-H...N.

I přes značné pokroky krystalového inženýrství je však třeba závěrem zdůraznit, že k dosažení ideálně očekávaných výsledků by bylo nutné, kromě výběru molekulových stavebních bloků, ovlivňovat také všechny aspekty krystalizačního procesu a řídit i zapojení jednotlivých ne vazebných interakcí do formování krystalu. To je však stav, ke kterému je možno se i z objektivních důvodů pouze přiblížit, proto dosažení předpokládané struktury a vlastností krystalického materiálu není ani v současnosti snadno splnitelným cílem¹³. I významní autoři na tomto poli přiznávají¹⁵, že docílení navrženého krystalového uspořádání je často věcí šťastné shody okolností.

LITERATURA

- Kratochvíl B., Hušák M., Brynda J., Sedláček J.: Chem. Listy 102, 889 (2008).
- Loub J., Hubková H.: Z. Chem. 5, 241 (1965).
- Trost B. M., Van Vranken D. L.: Chem. Rev. 96, 395 (1996).
- Trost B. M., Crawley M. L.: Chem. Rev. 103, 2921 (2003).
- Hayashi T., v knize: *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ojima I., ed.), kapitola 7.1, str. 325. VCH, New York 1993.
- Graening T., Schmalz H.-G.: Angew. Chem. Int. Ed. 42, 2580 (2003).
- Helmchen G.: J. Organomet. Chem. 576, 203 (1999).
- Consiglio G., Waymouth R. M.: Chem. Rev. 89, 257 (1989).
- Hayashi T., v knize: *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Togni A., Hayashi T., ed.), kapitola 2, str. 105. VCH, Weinheim 1995.
- Lamač M., Tauchman J., Císařová I., Štěpnička P.: Organometallics 26, 5042 (2007).
- Lamač M., Císařová I., Štěpnička P.: New J. Chem. 33, 1549 (2009).

12. Spek A. L.: *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7 (2003).
13. Holý P.: *Supramolekulární chemie 1*. ÚOCHB AV ČR, Praha 2004.
14. Steiner T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48 (2002).
15. Aakeröy C. B., Seddon K. R.: *Chem. Soc. Rev.* 22, 397 (1993).
16. Etter M. C.: *J. Phys. Chem.* 95, 4601 (1991).
17. Aakeröy C. B., Nieuwenhuyzen M.: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 10983 (1994).
18. Frankenbach G. M., Etter M. C.: *Chem. Matter.* 4, 272 (1997).
19. Aakeröy C. B., Hitchcock P. B., Moyle B. D., Seddon K. R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 23, 1856 (1989).
20. Zyss J.: *Nonlinear Opt.* 1, 3 (1991).
21. Masse R., Durif A.: *Z. Kristallogr.* 190, 141 (1990).
22. Parasad P. N., Williams D. J.: *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. J. Wiley, New York 1991.
23. Nalwa H. S., Miyata S. (ed.): *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, Boca Raton 1997.
24. Marder S. R., Kippelen B., Jen A. K. Y., Peyghambarian N.: *Nature* 388, 845 (1997).
25. Xue D., Zhang S.: *J. Phys. Solids* 57, 1321 (1996).
26. Xue D., Zhang S.: *J. Phys. Chem., A* 101, 5547 (1997).
27. Němec I., Macháčková Z., Teubner K., Císařová I., Vaněk P., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 177, 4655 (2004).
28. Macháčková Z., Němec I., Teubner K., Němec P., Vaněk P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 832, 101 (2007).
29. Matulková I., Němec I., Císařová I., Němec P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 886, 103 (2008).
30. Matulková I., Němec I., Císařová I., Němec P., Vaněk P.: *J. Mol. Struct.* 966, 23 (2010).
31. Fridrichová M., Němec I., Císařová I., Němec P.: *CrystEngComm* 12, 2054 (2010).
32. Matulková I.: *Disertační práce*. Katedra anorganické chemie, PŘF UK v Praze, Praha 2007.
33. Matulková I., Němec I., Císařová I., Němec P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 834–836, 328 (2007).
34. Matulková I., Němec I., Teubner K., Němec P., Mička Z.: *J. Mol. Struct.* 873, 46 (2008).
35. Kodrlová L.: *Diplomová práce*. Katedra anorganické chemie, PŘF UK v Praze, Praha 2007.
36. Němec I.: *Habilitační práce*. PŘF UK v Praze, Praha 2008.

I. Císařová, P. Štěpnička, and I. Němec
(*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Structure Analysis of Solid Materials at Chemistry Departments of Faculty of Science of Charles University in Prague**

This contribution summarizes the history and development of X-ray diffraction analysis of solids in the above mentioned institution. Examples of recent applications of X-ray diffraction analysis as a tool for structure characterisation of intermediates in enantioselective metal-catalysed reactions and in studies of crystalline materials for non-linear-optics applications are also presented.