

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Tereza Janatková

Syntéza a studium krystalických materiálů pro NLO
Synthesis and study of crystalline materials for NLO

Diplomová práce

Vedoucí práce: **prof. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.**

Konzultant: **RNDr. Irena Matulková, Ph.D.**

Praha 2018

ABSTRAKT:

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a studiem nových sloučenin vybraných organických bází, které mají potenciál pro využití v oblasti nelineární optiky. V rámci projektu byl především studován 2-amino-5-nitropyrimidin, 2-amino-4-methylpyrimidin a jejich soli s organickými i anorganickými kyselinami. V rámci charakterizace připravených materiálů byla pozornost zaměřena na difrakční a vibračně-spektroskopické techniky s použitím kvantově chemických výpočtů.

Další náplní práce byla příprava nových solí vybraných derivátů pyrimidinu s využitím kyseliny methylosulfonové. Součástí tohoto oddílu bylo i rozšíření studia fázového přechodu methylosulfonátu pyridinia a jeho nelineárních optických vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA:

nelineární optika, hyperpolarizibilita, vibrační spektroskopie, 2-amino-4-methylpyrimidin, 2-amino-5-nitropyrimidin, kyselina methylosulfonová, kvantově-chemické výpočty

ABSTRACT:

This thesis is focused on preparation and study of new compounds of chosen organic bases with potential use in nonlinear optics. 2-amino-5-nitropyrimidine, 2-amino-4-methylpyrimidine and their salts with inorganic and organic acids are compounds of the main interest. Diffraction and vibrational-spectroscopic methods of characterization were used in combination with quantum chemical calculation methods.

Another aim of this thesis was preparation of new salts of chosen pyrimidine derivatives with the use of methylosulphonic acid. Part of this section is devoted to completion of pyridinium methylosulphonate phase transition and nonlinear optical property studies.

KEY WORDS:

nonlinear optics, hyperpolarizability, vibrational spectroscopy, 2-amino-4-methylpyrimidine, 2-amino-5-nitropyrimidine, methylosulphonic acid, quantum chemical calculations

PROHLÁŠENÍ

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

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

V Praze dne 15. 5. 2018

PODĚKOVÁNÍ

Za vedení, odborné rady a seznámením s problematikou vibrační spektroskopie chci poděkovat prof. RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. a RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D.. Dále bych ráda poděkovala za řešení rentgenových struktur látek RNDr. Ivaně Císařové, CSc., za naměřené práškové difraktogramy paní Martině Malíkové a za měření generování druhé harmonické frekvence prof. RNDr. Petru Němcovi, Ph.D.. V neposlední řadě patří dík i mému příteli a rodině, která mne ve studiu vždy podporovala.

OBSAH

1	Úvod.....	9
1.1	Nelineární optika	9
1.1.1	Nelineární optické jevy	9
1.1.2	Materiály pro NLO	11
1.2	Vybrané molekuly	12
1.2.1	2-amino-5-nitropyrimidin	12
1.2.2	2-amino-4-methylpyrimidin.....	12
1.2.3	Kyselina methylosulfonová	13
2	Cíle práce.....	13
3	Experimentální část	14
3.1	Kvantově chemické výpočty.....	14
3.2	Příprava krystalů.....	14
3.3	Charakterizace produktů.....	16
3.3.1	Infračervená spektroskopie	16
3.3.2	Ramanova spektroskopie	16
3.3.3	RTG difrakce	16
3.3.4	Diferenční skenovací kalorimetrie	16
4	Výsledky a diskuze.....	17
4.1	2-amino-5-nitropyrimidin.....	17
4.1.1	Kvantově-chemické výpočty.....	17
4.1.2	Příprava krystalických produktů	19
4.2	2-amino-4-methylpyrimidin	20
4.2.1	Kvantově-chemické výpočty.....	20
4.2.1.1	Výpočty izolované molekuly	20
4.2.1.2	Výpočet molekuly v roztoku a srovnání se spektry.....	26
4.2.2	Příprava krystalických produktů	28
4.2.3	2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina boritá (1/1)	29
4.2.4	Dusičnan 2-amino-4-methylpyrimidinia.....	32
4.2.5	Dihydrogenfosforečnan 2-amino-4-methylpyrimidinia	34

4.2.6	Monohdrát chloristanu 2-amino-4-methylpyrimidinia – 2-amino-4-methylpyrimidin (1/1)	37
4.2.7	2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina jantarová (1/1).....	40
4.2.8	Monohdrát hydrogenoxalátu 2-amino-4-methylpyrimidinia.....	43
4.2.9	2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina glutarová (1/1)	45
4.3	Methylsulfonáty.....	48
4.3.1	Methylsulfonát 2-aminopyrimidinia	48
4.3.2	Bis(methylsulfonát) 2-aminopyrimidinia(2+)	50
4.3.3	Methylsulfonát 2,4-diaminopyrimidinia	51
4.3.4	Tris(methylsulfonát) 4,5-diaminopyrimidinia(1+) 4,5-diaminopyrimidinia(2+)	53
4.3.5	Methylsulfonát pyridinia.....	55
5	Závěr.....	57
6	Literatura	59
7	Přílohy	65
7.1	Vazebné délky a úhly získané optimalizací izolované molekuly	65
7.2	Krystalografická data.....	67

SEZNAM ZKRATEK

CSD	Cambridgeská strukturní databáze (The Cambridge Structural Database)
CCDC	Cambridgeské krystalografické datacentrum (Cambridge Crystallographic Data Centre)
DFT	teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory)
DRIFTS	difuzně-reflexní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTGS	deuterovaný triglycinsulfát
FT	Fourierova transformace
IR	infračervená spektroskopie
KDP	dihydrogenfosforečnan draselný
NLO	nelineární optika (Nonlinear Optics)
PCM	model polarizovatelného kontinua (Polarizable Continuum Model)
Ra	Ramanova spektroskopie
SHG	generování druhé harmonické (Second Harmonic Generation)
2a4mpym	2-amino-4-methylpyrimidin
2a4mpym-H3BO3	2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina boritá (1/1)
2a4mpym-NO3	dusičnan 2-amino-4-methylpyrimidinia
2a4mpym-H2PO4	dihydrogenfosforečnan 2-amino-4-methylpyrimidinia
2a4mpym-ClO4	monohydrát chloristanu 2-amino-4-methylpyrimidinia – 2-amino-4-methylpyrimidin (1/1)
2a4mpym-H2suc	2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina jantarová (1/1)
2a4mpym-ox	oxalát 2-amino-4-methylpyrimidinia
2a4mpym-Hox	monohydrát hydrogenoxalátu 2-amino-4-methylpyrimidinia
2a4mpym-H2glu	2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina glutarová (1/1)
2apym-MeSO3	methylsulfonát 2-aminopyrimidinia
2apym-(CH3SO3)2	bis(methylsulfonát) 2-aminopyrimidinia(2+)
24apym-MeSO3	methylsulfonát 2,4-diaminopyrimidinia
45apym-MeSO3	tris(methylsulfonát) 4,5-diaminopyrimidinia(1+) 4,5-diaminopyrimidinia(2+)

SEZNAM VELIČIN

α	lineární polarizibilita
β	první molekulová hyperpolarizibilita
γ	druhá molekulová hyperpolarizibilita
μ	dipólový moment
\vec{E}	intenzita elektrického pole
\vec{r}	prostorová souřadnice
t	čas
\vec{P}	polarizace
\vec{k}	vlnový vektor
ω	frekvence
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	mřížkové parametry
V	objem základní buňky
λ	vlnová délka
P	výkon

SYMBOLY POUŽITÉ K POPISU SPEKTER

w	slabý (weak)
m	střední (medium)
s	silný (strong)
vs	velmi silný (very strong)
b	široký (broad)
sh	ramínko (shoulder)
rg	kruh (ring)
v (v_a, v_s)	valenční vibrace (antisymetrická, symetrická)
γ	deformační mimo rovinná vibrace
δ	deformační vibrace v rovině
ρ	kolébavá vibrace (rocking)
ω	kývavá vibrace (waging)
τ	torsní vibrace (torstion)

1 ÚVOD

1.1 NELINEÁRNÍ OPTIKA

Oblast nelineární optiky (NLO) studuje jevy, které vznikají jako důsledek změny optických vlastností materiálu při interakci se silným elektromagnetickým zářením. První byly pozorovány jevy elektrooptické vybuzené aplikováním elektrického proudu. Již v roce 1875 zaznamenal John Kerr změnu indexu lomu materiálu se změnou intenzity vkládaného pole. Podobným jevem se zabýval v roce 1984 i Friedrich Pockels s tím rozdílem, že jím pozorovaný jev se vyskytoval pouze v krystalických materiálech bez středu symetrie, zatímco Kerrův jev bylo možné pozorovat i v některých centrosymetrických krystalech, kapalinách a amorfních pevných látkách. S dnešními znalostmi víme, že Kerrův jev studoval nelinearitu třetího řádu s kubickou odezvou materiálu, zatímco Pockelsův jev pozoroval nelinearitu druhého řádu, obě budou zmíněny později. Rozmach nelineární optiky nastal po roce 1960, kdy byl vynalezen a sestaven laser, první intenzivní koherentní zdroj záření. To umožnilo v následujícím roce Peteru Frankenovi popsání generování druhé harmonické frekvence jako prvního z nelineárních optických jevů, který nebyl vybuzen zdrojem elektrického proudu. [1-2]

NLO za tu dobu získala mnoho způsobů využití například v oblasti uchovávání dat, telekomunikace, získávání nových laserových frekvencí, ale i v mikroskopii a medicínských odvětvích. [3-6]

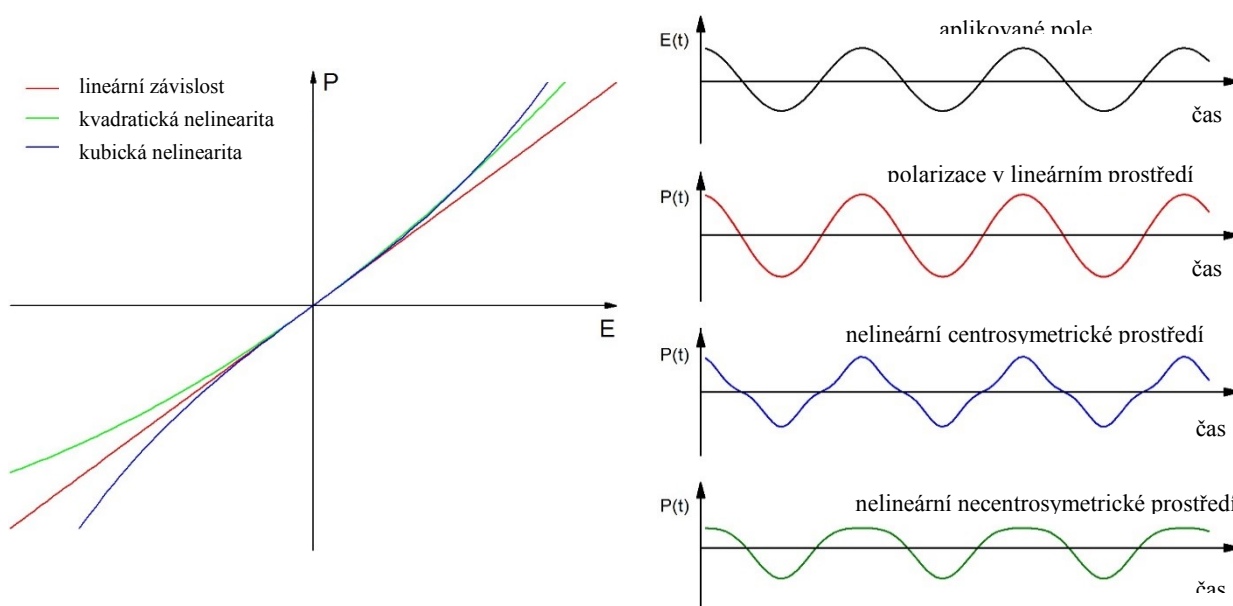
1.1.1 NELINEÁRNÍ OPTICKÉ JEVY

Důvodem vzniku nelineárních optických jevů je polarizace elektronového obalu atomů vyvolaná oscilující elektrickou složkou záření. Polarizace molekuly \vec{P} je popsána rovnicí (1):

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}(\vec{r}, t) + \beta (\vec{E}(\vec{r}, t))^2 + \gamma \overline{(\vec{E}(\vec{r}, t))^3} + \dots, \quad (1)$$

kde α odpovídá hodnotě lineární polarizability, β a γ jsou molekulární hyperpolarizability prvního a druhého řádu, $\vec{E}(\vec{r}, t)$ je vektor intenzity elektrického pole. Při nízké intenzitě vstupního záření se uplatní pouze první člen rovnice $\alpha \vec{E}(\vec{r}, t)$ a závislost polarizace elektronového obalu látky na intenzitě záření je čistě lineární. Pokud ale intenzita oscilující elektrické složky dosahuje hodnot blízkých se silám coulombických interakcí ($\sim 10^7$ V/cm), do výpočtu je nutné zahrnut kvadratický člen $\beta (\vec{E}(\vec{r}, t))^2$ (případně kubický $\gamma \overline{(\vec{E}(\vec{r}, t))^3}$ a další

vyšší členy), který popisuje nelineární polarizaci materiálu v závislosti na elektrickém poli. V centrosymetrickém materiálu musí rovnice (1) stále platit i v případě provedení inverze souřadnic $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, člen $\beta(\vec{E}(\vec{r}, t))^2$ ale nespĺňuje tuto podmínku a proto musí β nabývat nulových hodnot a nedochází ke vzniku jevů druhého řádu, materiál však stále může vykazovat nelinearitu třetího řádu. Názornou představu chování polarizace dává Obrázek 1 [7], na kterém je v levé části ukázána lineární, nelineární i kvadratická závislost polarizace prostředí na aplikovaném elektrickém poli, pravý obrázek pak ukazuje stejné projevy v případě oscilující elektrické složky záření.



Obrázek 1: Závislost polarizace na elektrickém poli (vlevo) rozdíl lineární, kubické a kvadratické závislosti polarizace, (vpravo) oscilující složky polarizace v lineárním, nelineárním centrosymetrickém a nelineárním necentrosymetrickém materiálu [7]

V diplomové práci je pozornost zaměřena na materiály vykazující nelineární jevy druhého řádu. Mezi ně patří generování součtových a rozdílových frekvencí, fázový posun, optické usměrňování a především generování druhé harmonické frekvence (SHG – Second Harmonic Generation).

Při SHG dochází k zániku dvou fotonů o frekvenci ω_1 za vzniku jiného s dvojnásobnou frekvencí ω_2 . K jevu však může docházet pouze, pokud je kromě zákona zachování energie splněn i zákon zachování hybnosti. To znamená, že vzniklý vlnový vektor \vec{k} musí odpovídat součtu vstupních vlnových vektorů \vec{k}_1 . V případě generování druhé harmonické frekvence musí být splněny následující podmínky $\omega_2 = 2\omega_1$ a $\vec{k} = 2\vec{k}_1$, což vyjadřuje časové i prostorové zřazování vln. [1-2, 8]

1.1.2 MATERIÁLY PRO NLO

Z výše uvedených informací je patrné, že pro pozorování nelineárních optických jevů druhého řádu jsou využitelné látky, které vykazují nenulové hodnoty hyperpolarizibility β a zároveň krystalizují v necentrosymetrických strukturách. Diskutované materiály lze rozdělit na tři skupiny.

Do první patří anorganické soli a oxidy, které vynikají svou optickou i mechanickou odolností a zároveň bývají propustné ve velké části spektra, hodnoty hyperpolarizibilit ale nebývají nejvyšší. Do této skupiny patří například KH_2PO_4 (KDP), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), ale také materiály jako $\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ a $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$. [9-11]

Další skupinou jsou organické či organometalické látky. Vysokých hodnot β dosahují materiály s delokalizovatelnými π elektrony, proto jsou s oblibou využívány aromatické cykly nebo konjugované dieny, které mohou být navíc modifikovány atomy dusíku nebo síry. Ke zvýšení β může vést i použití elektron-donorových a akceptorových skupin. Tyto molekuly dosahují vysokých hodnot hyperpolarizibilit, ale často mají nenulový dipólový moment a ve struktuře dochází ke tvorbě jejich centrosymetrických párů stabilizovaných vodíkovými vazbami. Příkladem organických materiálů generujících druhou harmonickou frekvenci může být trifenylmethan *p*-nitroanilin, 5-nitrouracil, kyselina laurová nebo i močovina. [12-14]

Poslední skupina zahrnuje soli a kokrystaly organických molekul s organickými i anorganickými kyselinami. Tyto látky jsou jedním z předmětů zájmů krystalového inženýrství, které se snaží docílit ideální kombinace organické báze, která se stává nositelem nelineárních optických vlastností, s aniontem, zlepšujícím mechanickou, tepelnou i optickou odolnost materiálu. Anionty jsou také potenciálním partnerem pro tvorbu intermolekulárních vodíkových můstků, které jsou zodpovědné za stabilizaci a prostorové uspořádání molekul ve struktuře. Přidání látky obsahující atomy s vyšší elektronegativitou je příležitostí pro tvorbu silnějších vodíkových vazeb než v případě krystalizace samotné organické báze, čím je možné zabránit vzniku nechtěných centrosymetrických párů. Změnou geometrie nebo síly kyselin (aniontů) je možné ovlivňovat prostorové uspořádání bází nebo řídit jejich protonizaci. Tato materiální skupina zahrnuje širokou škálu sloučenin, mezi které patří například soli 2-amino-5-nitropyridinu, L-argininu (dihydrogenfosfát, hydrochlorid a další) nebo adukt *p*-hydroxybenzoové kyseliny a benzotriazolu (1/1). [15-18] Studium těchto látek se zabývá i naše skupina katedry anorganické chemie PřF UK, kde byly studovány například soli 3-amino-1,2,4-triazolinia, 2,4-diaminopyrimidinu, biguanidu a dalších látek. [19-21]

1.2 VYBRANÉ MOLEKULY

1.2.1 2-AMINO-5-NITROPYRIMIDIN

Samotný 2-amino-5-nitropyrimidin již byl charakterizován vibrační spektroskopií i rentgenovou strukturní analýzou a krystalizuje ve třech strukturních modifikacích, ve kterých dochází ke vzniku centrosymetrických párů. [22-25] Z hlediska nelineárních optických vlastností byly dosud zkoumány pouze jeho furfurylové a benzylové deriváty, které při nanesení tenkých polymerních vrstev vykazovaly velice dobrou účinnost SHG. [26]

Mezi jeho koordinační sloučeniny s přechodnými kovy patří zajímavý měďnatý komplex, který tvoří řetězce prostřednictvím čtyř chloridových atomů v ekvatoriální poloze, do axiálních poloh jsou koordinovány dvě molekuly 2-amino-5-nitropyrimidinu, které opět tvoří centrosymetrické páry stabilizované vodíkovými můstky a vzniklé řetězce tak propojují. [27]

Prakticky se 2-amino-5-nitropyrimidin využívá jako léčivo při některých parazitárních onemocnění a u zvířat k léčbě enterohepatitidy. [28-29]

1.2.2 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN

2-amino-4-methylpyrimidin má známou krystalovou strukturu v CSD (Cambridge Structure Database) [30] s označením CCDC 264514 a byl studován i pomocí vibrační spektroskopie [31]. Z jednodušších organických solí byly publikovány struktury s kyselinou maleinovou a jablečnou včetně charakterizace pomocí UV-vis spektroskopie [32], adukt s kyselinou 2-methylbenzoovou (1/1) [33] a v CSD jsou uveřejněny navíc i soli kyseliny malonové (CCDC 1405245) a šřavelové (CCDC 1405676) (zdrojem soukromá korespondence). [30] Mezi známé anorganické soli patří dusičnan a dihydrogenfosforečnan, které byly doposud charakterizovány pouze rentgenovou difrakcí. [34-35]

Látka je využívána také často jako ligand komplexních sloučenin, mezi kterými převažuje monodentátní koordinace aminoskupinou [36] nebo dusíkovým atomem pyrimidinového cyklu [37]. V některých případech se 2-amino-4-methylpyrimidin vyskytuje jako můstkující ligand. [38] U komplexů stříbrných, kobaltnatých a kademnatých byla zároveň pozorována a studována luminiscence. [39-40]

V praxi bývá 2-amino-4-methylpyrimidin využíván také jako jedna ze složek barev na vlasy, nebo ke zvyšování tepelné odolnosti celulózy. [41-42]

1.2.3 KYSELINA METHYLSULFONOVÁ

Kyselina methylsulfonová je silná, netěkavá kyselina, která je za pokojové teploty kapalná a má širokou škálu využití například jako kyselý katalyzátor organických reakcí, činidlo při pokovování, elektrolyt v bateriích, nebo součást přípravků na úpravu vody. [43-47]

I v krystalovém inženýrství má velký potenciál využití, protože se snadno deprotonizuje, a jednoduchá vazba mezi sírou a uhlíkem umožňuje rotaci methylové skupiny, což rozšiřuje možnost prostorového přizpůsobení aniontu. V Cambridgeské strukturní databázi se nachází přes 230 solí kyseliny methylsulfonové, z nichž jsou některé necentrosymetrické, jako například soli stilbazolinia, L-argininu a L-hystidinu. [48-49] Další necentrosymetrickou látkou, která byla nedávno publikována, je methylsulfonát pyridinia, ve kterém dochází k zajímavému přechodu mezi centrosymetrickou prostorovou grupou *Pbca* a necentrosymetrickou *Pna2₁*. Struktura se mění při 256-266 K a vysokoteplotní fáze je bez středu symetrie, což zvyšuje potenciál využití látky jako média pro generování SHG. Publikace věnovaná tomuto materiálu zahrnuje studium vibračních spekter za laboratorní teploty včetně interpretace a tepelně závislá infračervená spektra s detailním popisem pozorovaného fázového přechodu. [50]

2 CÍLE PRÁCE

Cílem první části diplomové práce je posoudit potenciál využití 2-amino-5-nitropyrimidinu a 2-amino-4-methylpyrimidinu jako materiálů pro NLO pomocí kvantově-chemických výpočtů a zároveň příprava jejich solí či kokystalů. Připravené krystalické materiály budou charakterizovány především rentgenovou difrakční analýzou a vibrační spektroskopií. Kvantově-chemické výpočty budou v neposlední řadě využity i k přiřazení vibračních spekter připravených látek.

Cílem druhé části práce je využití kyseliny methylsulfonové jako kokrytalizačního partnera k vybraným aminoderivátům pyrimidinu. Nedílnou součástí tohoto oddílu je i rozšíření nedávno publikovaného vibračně-spektroskopického studia methylsulfonátu pyridinia a jeho NLO charakterizace. [50]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 KVANTOVĚ CHEMICKÉ VÝPOČTY

Kvantově chemické výpočty byly použity k posouzení potenciálu využití studovaných bází a jejich kationtů v NLO. Zároveň byly výpočty použity pro rozbor vibračních spekter připravených solí.

K výpočtům byl použit program Gaussian09W [51] s metodou DFT, funkcionálem B3LYP a bází 6-311++G(d,p). Byla provedena optimalizace izolovaných molekul a iontů 2-amino-4-methylpyrimidinu a 2-amino-5-nitropyrimidinu, ke kterým byly následně vypočítány hodnoty dipólových momentů, polarizibilit a hyperpolarizibility a vibrační projevy.

Pro molekulu a monokation 2-amino-4-methylpyrimidinu byl proveden také výpočet ve vodném roztoku s modelem PCM (Polarizable Continuum Model). Porovnání shody mezi vypočtenými a naměřenými Ramanovými spektry v roztoku je uvedeno v oddílu výsledků (Kapitola 4.2).

3.2 PŘÍPRAVA KRYSTALŮ

POUŽITÉ CHEMIKÁLIE:

2-amino-4-methylpyrimidin – 97%, Sigma Aldrich

2-amino-5-nitropyrimidin – 98%, Sigma Aldrich

2-amionpyrimidin – 97%, Sigma Aldrich

2,4-diamionpyrimidin – 98%, TCI

2,4,6-triamionpyrimidin – 98%, TCI

4,5-diamionpyrimidin – 97%, Acros organics

4,6-diamionpyrimidin – 98%, Acros organics

Pyridin – p. a., Lach Ner

Kyselina methylsulfonová – 98%, Alfa-Aesar

Kyselina trihydrogenboritá – p. a., Lachema

Kyselina chlorovodíková – 35%, p. a., Lach-Ner

Kyselina chloristá – 70%, Merck

Kyselina sírová – 96%, p. a., Lach-Ner

Kyselina dusičná – 65%, p. a., Lach-Ner

Kyselina fosforečná – 85%, purum, Lachema

Kyselina fosforitá – 97,5%, purum, Fluka

Kyselina adipová – purum, Fluka

Kyselina glutarová – 96%, Fluka

Kyselina jantarová – p. a, Lachema

Kyselina L-jablečná – 97%, Sigma-Aldrich

Kyselina L-vinná – 99,5%, Sigma-Aldrich

Dihydrát kyseliny šťavelové – p. a., Lachema

2-AMINO-5-NITROPYRIMIDIN

Soli byly připravovány pomalým izotermálním odpařováním krystalizačních roztoků, které obsahovaly bázi a anorganickou kyselinu v poměru 1:1. Byly nasazeny vodné roztoky s následujícími kyselinami o koncentraci 2 mol/l: kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina fosforitá a 0,5 mol/l kyselina trihydrogenboritá. Krystalizace s kyselinou dusičnou 2 mol/l probíhala z methanolového roztoku, pro porovnání rozpustnosti báze. Změna rozpouštědla nevedla ke zlepšení rozpustnosti a proto další methanolové roztoky připraveny nebyly.

2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN

Příprava produktů opět probíhala metodou pomalého izotermálního odpařování roztoku. Byly nasazeny vodné krystalizační roztoky obsahující bázi a kyselinu v poměrech 2:1, 1:1 a 1:2. Použité kyseliny včetně jejich výchozích koncentrací jsou uvedeny v Tabulce 1. Finální krystalické produkty byly získány odfiltrováním z matečného roztoku. V případech práškovitých, sklovitých a příliš rozpustných produktů (krystalizace s kyselinou sírovou, adipovou a L-vinnou) byly navíc krystalizace prováděny ze směsi methanol-voda v poměru 1:1.

Tabulka 1: Kyseliny využitě pro krystalizace s 2-amino-4-methylpyrimidinem

Anorganické kyseliny (koncentrace)	Organické kyseliny (koncentrace)
Kyselina chlorovodíková (2 mol/l)	Kyselina L-jablečná (2 mol/l)
Kyselina dusičná (2 mol/l)	Kyselina L-vinná (2 mol/l)
Kyselina sírová (2 mol/l)	Kyselina jantarová (0,5 mol/l)
Kyselina fosforitá (2 mol/l)	Kyselina glutarová (0,5 mol/l)
Kyselina fosforečná (2 mol/l)	Kyselina adipová (0,15 mol/l)
Kyselina trihydrogenboritá (0,5 mol/l)	Kyselina malonová (0,5 mol/l)
Kyselina chloristá (2 mol/l)	Kyselina šťavelová (1 mol/l)

KYSELINA METHYLSULFONOVÁ

Produkty byly připravovány izotermálním odpařováním vodných krystalizačních roztoků dusíkatých heterocyklických sloučenin, které byly v naší skupině již dříve studovány (viz Tabulka 2) s 2 mol/l roztokem kyseliny methylsulfonové. Krystaly byly odfiltrovány z matečného louhu a dosušeny v exsikátoru.

Tabulka 2: Báze využitě pro krystalizace s kyselinou methylsulfonovou

2-aminopyrimidin	4,5-diaminopyrimidin
2,4-diaminopyrimidin	4,6-diaminopyrimidin
2,4,6-triaminopyrimidin	2-amino-4-methylpyrimidin
pyridin	

3.3 CHARAKTERIZACE PRODUKTŮ

3.3.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Spektra byla měřena na FTIR spektrometru NICOLET6700 Thermo Scientific s rozlišením 4 cm^{-1} , rozsahem $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, DTGS detektorem a počtem scanů 64. K prvotní charakterizaci látek byla použita spektra měřená metodou DRIFTS, při jejichž měření byl produkt rozetřen s nadbytkem bromidu draselného v poměru zhruba 1:10. Pro finální charakterizaci látky byla měřena transmisní spektra suspenze v nujolu (mezi KBr okénky).

3.3.2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Na měření FT Ramanových spekter práškových vzorků byl využit FTIR spektrometr NICOLET6700 Thermo Scientific s Ramanovým modulem Nexus, s excitační vlnovou délkou 1064 nm (laser Nd:YVO₄). Spektra byla měřena v rozsahu $100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, rozlišením 4 cm^{-1} , počtem scanů 512 a výkonem laseru kolem 0,5 W.

Teplotně závislá Ramanova spektra i měření roztoků probíhala na zařízení Thermo Scientific DXR Raman Microscope v rozsahu $50\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, 64 scany a rozlišením zhruba 2 cm^{-1} při excitační vlnové délce 780 nm. V případě teplotních měření v rozmezí 80 - 320 K byla použita cela FTIRSP600 Linkam Scientific Instrument ovládaná softwarem LinSys32.

3.3.3 RTG DIFRAKCE

Ke zjištění struktur vzniklých produktů byla používána difrakce na monokrystalu. Měření byla provedena na difraktometru Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100, se zářením MoK α ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) za teplot 120-150 K, s využitím programů SAINT, SHELXL, SIR-97 a Platon. [52-55] Detaily měření jsou uvedeny v tištěné příloze pro každou strukturu (kapitola 7.2), výsledné CIF soubory jsou k dispozici v Elektronické příloze.

Práškové difraktogramy byly měřeny na difraktometru XPERT-PRO (PANalytical), s měděnou anodou ($\lambda_{K\alpha} = 1,54060\text{ \AA}$) v rozsahu 2θ od 5° do 60° a krokem měření $0,01^\circ$. Soubory byly zpracovány programem HighScore [56] a porovnány s difraktogramem vypočteným z CIF souboru programem Mercury [57].

3.3.4 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Měření byla prováděna na přístroji Perkin Elmer DSC 8000 v rozsahu od 93 K po teplotu tání látek. Při měření bylo zhruba 20 mg rozetřené látky umístěno do uzavíratelných hliníkových kapslí a zahříváno rychlostí 10K/min.

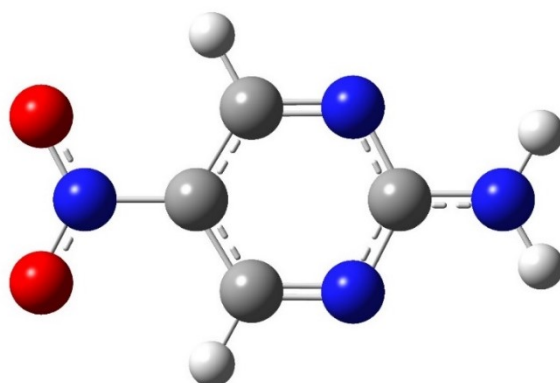
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 2-AMINO-5-NITROPYRIMIDIN

4.1.1 KVANTOVĚ-CHEMICKÉ VÝPOČTY

NENABITÁ MOLEKULA

Byla upřesněna optimalizovaná geometrie izolované molekuly 2-amino-5-nitropyrimidinu ve vakuu, viz Obrázek 2, která vedla k hodnotě potenciální energie -524,3509 Hartree. Uspořádání je planární a odpovídá bodové grupě C_1 . Tabulka 3 obsahuje vypočtené složky dipólového momentu, polarizibility i hyperpolarizibility.



Obrázek 2: Optimalizovaná molekula 2-amino-5-methylpyrimidinu

Tabulka 3: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita nenabitě molekuly 2-amino-5-nitropyrimidinu

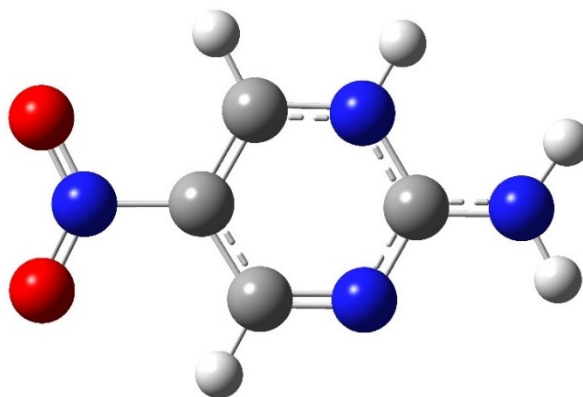
Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
	2,15826	$5,85622 \cdot 10^{-7}$	$1,00876 \cdot 10^{-8}$	5,4857 Debye

Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$2,07 \cdot 10^{-23}$	$-1,56 \cdot 10^{-32}$	$1,29 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$6,52 \cdot 10^{-33}$	$5,09 \cdot 10^{-32}$	$6,56 \cdot 10^{-24}$

Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$-1,24 \cdot 10^{-29}$	$2,65 \cdot 10^{-37}$	$1,23 \cdot 10^{-30}$	$4,97 \cdot 10^{-38}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}
	$-1,78 \cdot 10^{-38}$	$-7,85 \cdot 10^{-38}$	$1,97 \cdot 10^{-40}$	$4,91 \cdot 10^{-31}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
$-3,18 \cdot 10^{-38}$	$3,20 \cdot 10^{-39}$	$1,07 \cdot 10^{-29}$		

MONOKATION

Potenciální energie optimalizovaného izolovaného monokationtu 2-amino-5-nitropyrimidinia (viz Obrázek 3), patřícího do bodové grupy C_1 , odpovídá -524,6865 Hartree. Vypočtené hodnoty dipólového momentu, složek polarizibilit i hyperpolarizibility uvádí Tabulka 4.



Obrázek 3: Optimalizovaný monokation 2-amino-5-nitropyrimidinia

Tabulka 4: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita monokationtu 2-amino-5-nitropyrimidinia

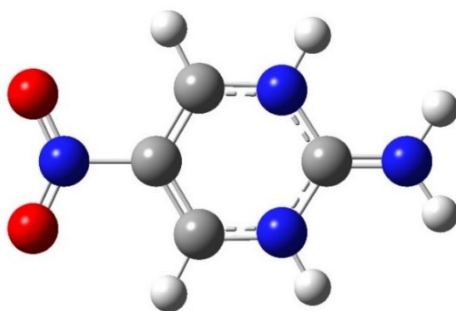
Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
	-4,03097	1,35028	$-3,84286 \cdot 10^{-6}$	10,8053 Debye

Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$1,79 \cdot 10^{-23}$	$-1,96 \cdot 10^{-25}$	$1,23 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$6,46 \cdot 10^{-31}$	$3,80 \cdot 10^{-30}$	$5,84 \cdot 10^{-24}$

Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$3,99 \cdot 10^{-30}$	$-4,80 \cdot 10^{-31}$	$-8,27 \cdot 10^{-31}$	$5,04 \cdot 10^{-32}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}
	$1,28 \cdot 10^{-36}$	$3,76 \cdot 10^{-37}$	$-2,44 \cdot 10^{-37}$	$-2,00 \cdot 10^{-31}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
	$-9,31 \cdot 10^{-33}$	$2,46 \cdot 10^{-37}$	$3,00 \cdot 10^{-30}$	

DIKATION

Optimalizace izolovaného dikationtu 2-amino-5-nitropyrimidinia (viz Obrázek 4) patřícího do bodové grupy C_1 vedla k hodnotě potenciální energie -524,8451 Hartree. Tabulka 5 uvádí hodnoty dipólového momentu, složek polarizibility a hyperpolarizibility získané výpočtem.



Obrázek 4: Optimalizovaný dikation 2-amino-5-nitropyrimidina

Tabulka 5: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita dikationtu 2-amino-5-nitropyrimidina

Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
	5,96865	$-2,31 \cdot 10^{-6}$	$-2,38 \cdot 10^{-7}$	15,1708 Debye

Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$1,72 \cdot 10^{-23}$	$-1,87 \cdot 10^{-30}$	$1,21 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$3,15 \cdot 10^{-31}$	$-1,14 \cdot 10^{-29}$	$5,34 \cdot 10^{-24}$

Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$1,82 \cdot 10^{-30}$	$-3,04 \cdot 10^{-36}$	$7,17 \cdot 10^{-31}$	$-8,54 \cdot 10^{-37}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{zzz}
	$-6,49 \cdot 10^{-37}$	$-1,89 \cdot 10^{-36}$	$-1,32 \cdot 10^{-37}$	$1,06 \cdot 10^{-31}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
	$1,54 \cdot 10^{-37}$	$-6,36 \cdot 10^{-38}$	$2,65 \cdot 10^{-30}$	

SOUHRN

Z porovnání výsledků kvantově-chemických výpočtů plyne, že hodnota hyperpolarizibility izolované nenabitě molekuly odpovídá 13,7 násobku hodnoty uváděné pro močovinu, která je využívána jako standard (B3LYP 6-311++G(d,p); $\beta_{\text{tot}} = 7,80 \cdot 10^{-31}$ esu). Hyperpolarizibilita monokationtu dosahuje pouze 3,8 násobku a dikation 3,4 násobku hodnoty močoviny. Neprotonizovaná látka má oproti protonizovaným formám o řád vyšší hodnotu β a její potenciál pro NLO aplikace je největší.

4.1.2 PŘÍPRAVA KRYSTALICKÝCH PRODUKTŮ

Bohužel z důvodu extrémně nízké rozpustnosti ve vodě, methanolu i ethanolu, se nepodařilo připravit příslušné soli nebo kokrystaly. Vždy docházelo pouze k rekrystalizaci báze.

4.2 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN

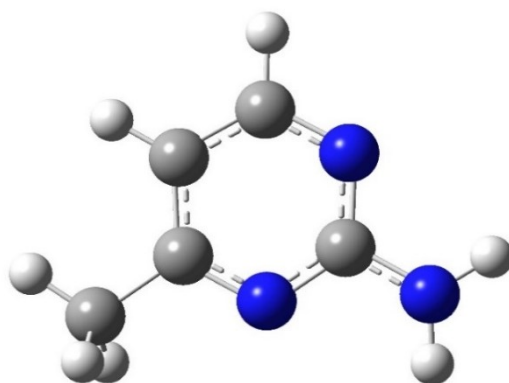
4.2.1 KVANTOVĚ-CHEMICKÉ VÝPOČTY

Byly provedeny kvantově-chemické výpočty neprotonizované molekuly, monokationtu i dikationtu 2-amino-4-methylpyrimidina (**2a4mpym**) ve vakuu. V případě neprotonizované molekuly a monokationtu byl proveden také výpočet ve vodném roztoku (model polarizovatelného kontinua).

4.2.1.1 VÝPOČTY IZOLOVANÉ MOLEKULY

NENABITÁ MOLEKULA

Optimalizací geometrie nenabitě molekuly 2-amino-4-methylpyrimidinu ve vakuu byla získána potenciální energie -359,1222 Hartree. Molekula patří do bodové grupy C_1 (viz Obrázek 5), vodíky aminoskupiny jsou lehce vychýleny nad rovinu kruhu. Vypočtené vazebné délky a úhly jsou uvedeny v tištěné Příloze I. Tabulka 6 ukazuje vypočtené složky dipólového momentu, polarizibility i hyperpolarizibility.



Obrázek 5: Optimalizovaná molekula 2-amino-4-methylpyrimidinu

Tabulka 6: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita neprotonizované molekuly 2-amino-4-methylpyrimidinu

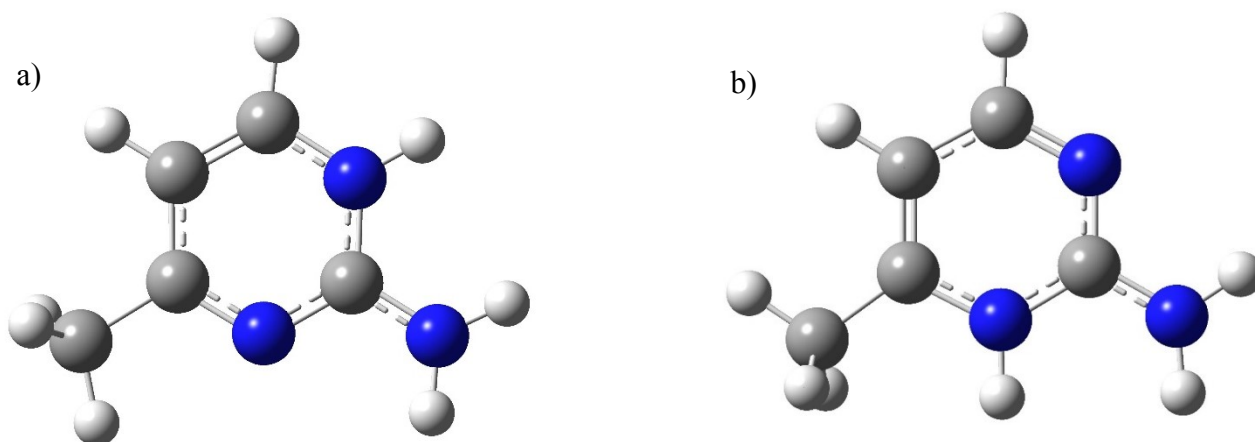
Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
		-0,290569	-0,0786434	-0,213236

Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$1,56 \cdot 10^{-23}$	$-5,73 \cdot 10^{-25}$	$1,35 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$2,40 \cdot 10^{-26}$	$-2,34 \cdot 10^{-26}$	$7,51 \cdot 10^{-24}$

Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xyy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$-1,11 \cdot 10^{-30}$	$1,60 \cdot 10^{-30}$	$-8,43 \cdot 10^{-31}$	$-3,29 \cdot 10^{-31}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}
	$-6,67 \cdot 10^{-32}$	$3,12 \cdot 10^{-32}$	$-2,83 \cdot 10^{-32}$	$-9,83 \cdot 10^{-32}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
$-4,44 \cdot 10^{-32}$	$-2,18 \cdot 10^{-32}$	$2,40 \cdot 10^{-30}$		

MONOKATION

Byl proveden výpočet pro dvě varianty protonizace pyrimidinového kruhu, které jsou vidět na Obrázku 6. V obou případech se jedná o bodovou grupu C_1 , potenciální energie je nepatrně nižší v případě protonizace méně stericly chráněného atomu dusíku proti methylové skupině $-359,4912$ Hartree, v porovnání s energií $-359,4904$ Hartree protonizace dusíku sousedícího s methylovou skupinou. Vazebné délky a úhly molekuly viditelné na Obrázku 6 (a), která se vyskytovala v reálných strukturách, jsou uvedeny v tištěné Příloze II. Tabulka 7 a Tabulka 8 uvádí veličiny vypočtené pro oba teoreticky možné způsoby protonizace.



Obrázek 6: Optimalizovaný monokation 2-amino-4-methylpyrimidina: (a) protonizace proti methylové skupině, (b) protonizace v sousedství methylové skupiny

Tabulka 7: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita monokationtu 2-amino-4-methylpyrimidina protonizovaného proti methylové skupině

Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
	1,34249	0,929259	0,0178364	4,1502 Debye

Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$1,51 \cdot 10^{-23}$	$-5,12 \cdot 10^{-25}$	$1,22 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$-3,26 \cdot 10^{-26}$	$-1,61 \cdot 10^{-26}$	$6,50 \cdot 10^{-24}$

Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$2,38 \cdot 10^{-31}$	$1,69 \cdot 10^{-30}$	$-2,45 \cdot 10^{-31}$	$-5,83 \cdot 10^{-31}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}
	$-2,40 \cdot 10^{-32}$	$1,79 \cdot 10^{-33}$	$-2,37 \cdot 10^{-32}$	$-1,13 \cdot 10^{-31}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
$6,70 \cdot 10^{-32}$	$3,20 \cdot 10^{-32}$	$1,18 \cdot 10^{-30}$		

Tabulka 8: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita monokationtu 2-amino-4-methylpyrimidinia protonizovaného v sousedství methylové skupiny

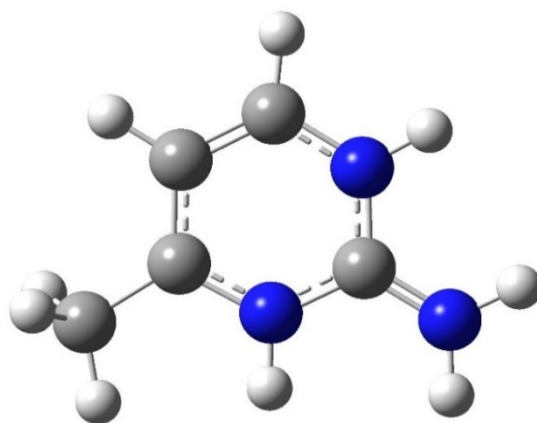
Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
	-0,169249	-1,27982	$-4,01 \cdot 10^{-6}$	3,2813 Debye

Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}
	$1,47 \cdot 10^{-23}$	$-4,22 \cdot 10^{-25}$	$1,25 \cdot 10^{-23}$
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
	$-5,21 \cdot 10^{-30}$	$-1,18 \cdot 10^{-30}$	$6,47 \cdot 10^{-24}$

Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$1,10 \cdot 10^{-31}$	$1,37 \cdot 10^{-30}$	$-3,77 \cdot 10^{-31}$	$2,43 \cdot 10^{-32}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}
	$5,15 \cdot 10^{-36}$	$1,53 \cdot 10^{-36}$	$2,72 \cdot 10^{-38}$	$-8,05 \cdot 10^{-33}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
$-5,73 \cdot 10^{-32}$	$-7,34 \cdot 10^{-38}$	$1,37 \cdot 10^{-30}$		

DIKATION

Optimalizace dikationtu 2-amino-4-methylpyrimidinia, který je vidět na Obrázku 7 vedla k potenciální energii -359,6802 Hartree a opět bodové grupě C_1 . V Tabulce 9 jsou uvedeny vypočtené fyzikální veličiny.



Obrázek 7: Optimalizovaný dikation 2-amino-4-methylpyrimidinia

Tabulka 9: Dipólový moment, polarizibilita a hyperpolarizibilita dikationtu 2-amino-4-methylpyrimidinia

Složky dipólového momentu (a.u.)	μ_x	μ_y	μ_z	Celkový μ
	1,26984	-0,268032	$2,72 \cdot 10^{-06}$	3,2987 Debye
Složky polarizibility (esu)	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	
	$1,47 \cdot 10^{-23}$	$-7,70 \cdot 10^{-26}$	$1,1 \cdot 10^{-23}$	
	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	
	$-5,02 \cdot 10^{-30}$	$-2,78 \cdot 10^{-30}$	$5,85 \cdot 10^{-24}$	
Složky hyperpolarizibility (esu)	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}
	$1,12 \cdot 10^{-30}$	$1,44 \cdot 10^{-30}$	$5,02 \cdot 10^{-32}$	$-3,60 \cdot 10^{-31}$
	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}
	$-4,34 \cdot 10^{-36}$	$-1,35 \cdot 10^{-36}$	$-3,35 \cdot 10^{-36}$	$-6,62 \cdot 10^{-32}$
	β_{yzz}	β_{zzz}	Celková β	
$7,74 \cdot 10^{-32}$	$3,22 \cdot 10^{-36}$	$1,60 \cdot 10^{-30}$		

SOUHRN

Jak plyne z výsledků kvantově-chemických výpočtů, hyperpolarizibilita nenabitě molekuly dosahuje 3,1 násobku hodnoty močoviny (B3LYP 6-311++G(d,p); $\beta_{\text{tot}} = 7,80 \cdot 10^{-31}$ esu). Monokationy dosahovaly hodnot 1,5 až 1,8 násobku a hodnota β_{tot} dikationtu byla 2,1 násobkem močoviny. Při porovnání získaných výsledků je zjevné, že největší potenciál využití v NLO má nenabitá molekula (a její adukty v případě krystalizací).

Ve strukturách připravených krystalů se nachází nenabitá molekula a monokation protonizovaný proti methylové skupině. V Tabulce 10 a Tabulce 11 je proto uveden rozbor vibračních spekter jejich optimalizovaných molekul, který byl použit při přiřazování změřených IR a Ramanových spekter produktů.

Tabulka 10: Teoretické vibrace 2-amino-4-methylpyrimidinu

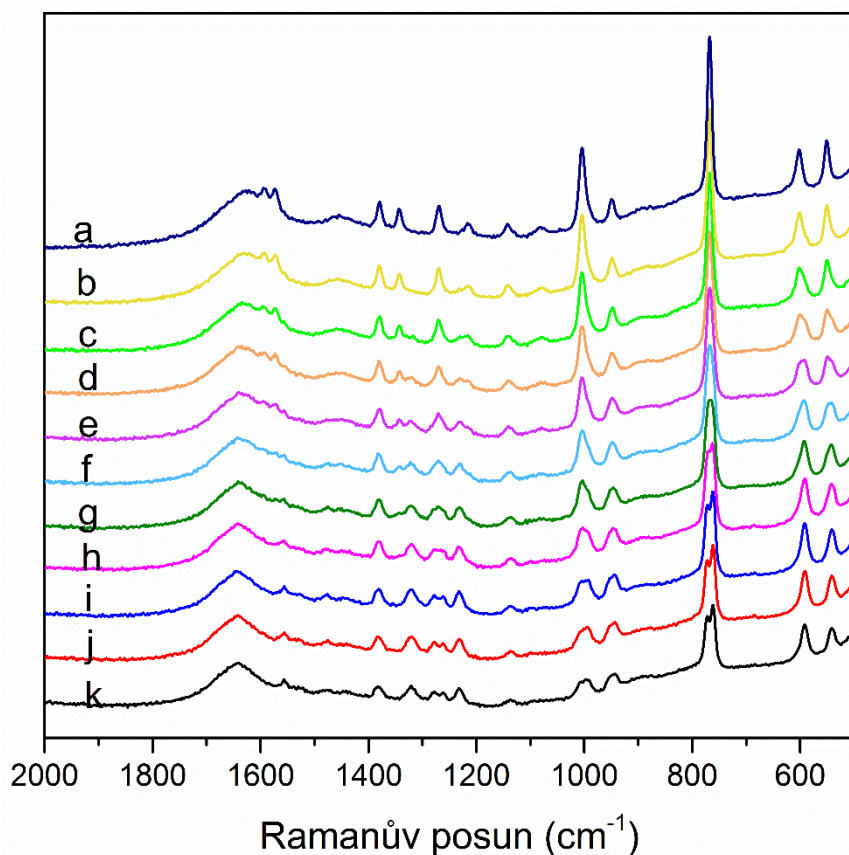
Vlnoččet (cm ⁻¹)	Relativní intenzita IR/Ra (%)	Interpretace
60	0/0	γ CH ₃
176	1/0	γ rg
206	1/0	γ C-CH ₃ , γ rg
303	17/1	ω NH ₂ , ρ CH ₃
305	31/1	ω NH ₂ , δ CH ₃
448	1/0	δ C-NH ₂ , δ C-CH ₃
453	1/0	γ CCN, γ rg, δ C-CH ₃
515	0/0	τ NH ₂
547	1/2	δ rg, v rg
606	0/3	δ rg, v rg
630	0/0	γ rg, δ C-CH ₃ , δ CN ₃
773	1/9	v rg, δ rg, v C-CH ₃
809	2/0	γ CH
817	5/0	γ CH, γ rg, δ CN ₃ , δ CCC
954	1/2	v CN ₃ , ρ NH ₂ , ρ CH ₃
995	0/0	γ CH, γ rg
1009	1/7	v rg, δ rg, ρ CH ₃ , δ CNN
1020	0/2	ρ NH ₂ , ρ CH ₃ , δ rg
1057	1/0	γ CH ₃ , γ rg
1091	0/0	v C-CH ₃ , v CN, δ CH, ρ NH ₂ , δ CH ₃
1147	0/3	δ CH, ω NH ₂ , v C-CH ₃
1259	1/2	δ rg, v rg, v C-CH ₃ , δ NH ₂
1281	3/3	δ rg, v rg, ρ NH ₂ , δ CH, v C-CH ₃
1367	1/3	δ rg, v rg, δ CH, δ NH ₂ , δ _s CH ₃
1407	3/5	δ _s CH ₃
1463	17/1	v CN ₃ , v C-NH ₂ , δ _s NH ₂ , δ _s CH ₃
1477	1/4	δ _{as} CH ₃
1484	29/2	v CN ₃ , δ CH, δ NH ₂ , δ _{as} CH ₃
1490	1/2	δ CN ₃ , v CN, δ CH, δ _{as} CH ₃
1601	22/1	δ rg, v rg, v CC, v CN, δ _s NH ₂ , δ _{as} CH ₃
1616	17/5	δ rg, v rg, v CC, v CN, δ NH ₂ , δ CH
1636	100/10	δ NH ₂ , v C-NH ₂ , δ rg, v rg
3037	2/100	v _s CH ₃
3094	1/37	v _{as} CH ₃
3119	3/27	v _{as} CH ₃
3145	4/58	v CH
3201	1/57	v CH
3609	13/80	v _s NH ₂
3737	9/21	v _{as} NH ₂

Tabulka 11: Teoretické vibrace monokationtu 2-amino-4-methylpyrimidinia

Vlnoččet (cm ⁻¹)	Relativní intenzita IR/Ra (%)	Interpretace
21	0/0	γ CH ₃
146	0/0	γ rg
210	2/0	γ C-CH ₃ , γ rg
308	0/0	δ C-NH ₂ , δ C-CH ₃
343	17/0	ω NH
426	0/0	γ rg, γ CCN, δ C-CH ₃
457	0/1	δ C-NH ₂ , δ C-CH ₃
519	13/0	τ NH ₂ , γ NH
543	0/2	δ rg, ν rg
587	0/4	δ rg, ν rg
609	0/0	γ rg, δ C-CH ₃ , τ NH ₂
682	11/0	γ NH
762	0/8	ν rg, δ rg, ν C-CH ₃
773	1/0	γ rg
826	2/0	γ CH
947	0/2	ν CN ₃ , ρ NH ₂ , ρ CH ₃
987	0/0	γ CH
993	1/5	ν rg, δ rg, ρ CH ₃ , ρ NH ₂
1005	1/0	δ rg, ρ NH ₂ , ρ CH ₃
1047	1/0	γ rg, γ CH ₃
1095	0/1	ρ NH ₂ , δ CH ₃ , ν C-CH ₃ , ν CN, δ CH, δ NH
1140	1/1	δ CH, δ NH, ρ NH ₂ , ν C-CH ₃
1240	3/2	δ CH, δ NH, ρ NH ₂ , δ C-CH ₃
1275	1/2	ν C-CH ₃ , δ CH, ν rg, δ rg, δ NH ₂
1355	10/11	ν rg, δ rg, δ CH, δ NH, ν C-CH ₃ , δ NH ₂
1405	3/8	δ_s CH ₃
1444	2/4	δ NH, ν CN ₃ , ν C-NH ₂ , δ_s NH ₂ , δ_s CH ₃
1454	5/3	δ_s CH ₃ , ν rg, ρ NH ₂ , δ NH
1470	2/3	δ_{as} CH ₃
1489	9/2	δ CH, ν CN ₃ , δ NH ₂ , δ_s CH ₃
1536	4/4	δ rg, ν rg, ν CC, ν CN, δ_s NH ₂ , δ_{as} CH ₃
1632	4/1	δ NH ₂ , ν NH, δ rg, ν rg,
1674	23/3	δ rg, δ CH, δ NH, ν CN, δ_s NH ₂ , ν C-CH ₃ , ν C-NH ₂
1697	100/2	δ NH ₂ , ν C-NH ₂ , δ NH, δ rg, ν rg
3033	1/100	ν_s CH ₃
3087	0/32	ν_{as} CH ₃
3159	0/20	ν_{as} CH ₃
3220	1/18	ν CH
3232	1/49	ν CH
3569	14/15	ν_s NH ₂ , ν NH
3581	29/68	ν_s NH ₂ , ν NH
3701	14/17	ν_{as} NH ₂

4.2.1.2 VÝPOČET MOLEKULY V ROZTOKU A SROVNÁNÍ SE SPEKTRY

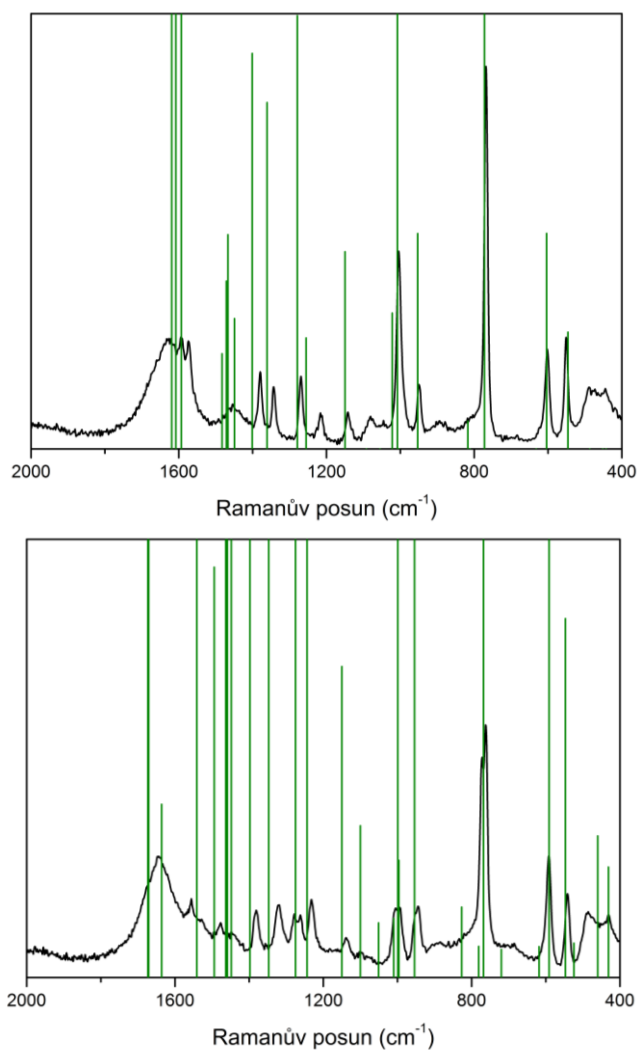
Za účelem studia protonizace **2a4mpym** byla měřena série Ramanových spekter roztoku báze o koncentraci 0,25 mol/l s postupným přidavkem kyseliny chlorovodíkové 1 mol/l. Molární množství báze bylo při všech měřeních stejné. Molarita kyseliny byla zvolena tak, aby se roztok jejím přidavkem neředil a koncentrace báze byla v průběhu experimentu konstantní. Na Obrázku 8 jsou uvedena všechna naměřená spektra: (a) spektrum čisté báze (bez přidavku kyseliny); ve spektrech (b)-(i) se molární množství kyseliny zvyšovalo o 1/8 molárního množství báze; v případě spekter (j) a (k) byla molární množství kyseliny dvojnásobná a trojnásobná oproti bázi. Ve spektrech lze pozorovat postupné změny při protonizaci pyrimidinového cyklu, spektrum (e) patří roztoku, ve kterém má kyselina poloviční koncentraci oproti bázi, a je zde patrné prolínání spektra (a) neprotonizované molekuly **2a4mpym** se spektrem (i), které patří monokationtu. Spektra (j) a (k) dokazují, že k další protonizaci báze již nedochází, protože při přidavku dvojnásobného ani trojnásobného molárního nadbytku kyseliny se spektra nemění.



Obrázek 8: Ramanova spektra roztoku **2a4mpym** s přidavkem HCl shora v poměru: (a) 1:0, (b) 1:1/8, (c) 1:1/4, (d) 1:3/8, (e) 1:1/2, (f) 1:5/8, (g) 1:3/4, (h) 1:7/8, (i) 1:1, (j) 1:2, (k) 1:3

Na Obrázku 9 jsou porovnání roztokových Ramanových spekter nenabitě molekuly a monokationtu s příslušnými výpočty ve vodném roztoku za použití modelu polarizovatelného kontinua (PCM – Polarizable Continuum Model). V obou případech je shoda velmi dobrá a dokazuje, že použitý výpočetní model je vhodný pro interpretaci reálných spekter.

Projevy monokationtu a nenabitě molekuly v Ramanových spektrech se odlišují hned v několika oblastech. Prvním rozdílem jsou dva pásy (1592 a 1574 cm^{-1}), které se vyskytují pouze ve spektrech monokationtu, patří kombinaci deformačních vibrací pyrimidinového kruhu s oběma substituenty a valenční vibrace kruhu. Dále v případě protonizace pyrimidinu dochází k mírnému posunu valenčních a (rovinných) deformačních vibrací kruhu z 602 na 591 cm^{-1} , v případě spřažení s deformací aminoskupiny z 1343 na 1322 cm^{-1} a při kombinaci projevů kruhu s kolébovou vibrací methylové skupiny dochází k posunu z 1009 na 989 cm^{-1} .



Obrázek 9: Ramanova spektra roztoku **2a4mpym** porovnaná s výpočty v roztoku: (nahore) nenabitá molekula, (dole) monokation protonizovaný na dusíku proti methylové skupině

4.2.2 PŘÍPRAVA KRYSTALICKÝCH PRODUKTŮ

V Tabulce 12 jsou uvedeny krystalické produkty získané reakcí 2-amino-4-methylpyrimidinu (**2a4mpym**) s vybranými anorganickými i organickými kyselinami. Některé produkty měly sklovitý (označeny *s*) nebo práškový (označeny *p*) charakter, tyto produkty nebyly dále charakterizovány, v případech označených pomlčkou se nejednalo o pevné látky. V případě krystalizací s kyselinou šťavelovou vznikaly dva produkty, již dříve publikovaný oxalát 2-amino-4-methylpyrimidina (**2a4mpym-ox**), který nebyl dále charakterizován, a monohydrát hydrogenoxalátu 2-amino-4-methylpyrimidina (**2a4mpym-Hox**), který byl charakterizován a není doposud publikován.

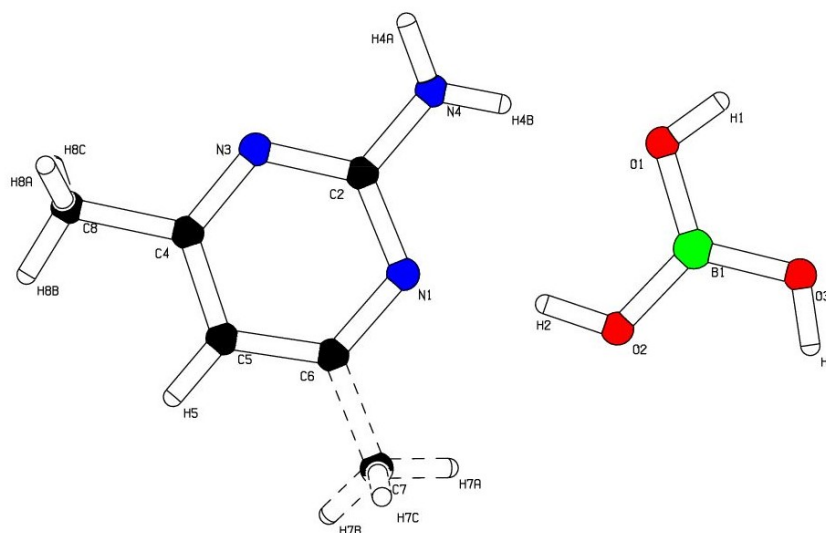
Tabulka 12: Produkty krystalizací **2a4mpym**

Kyselina	Poměr (báze:kyselina)	Produkt
HCl	2:1, 1:1, 1:2	-
HClO ₄	2:1	(2a4mpym)2-ClO₄
	1:1	<i>p</i>
	1:2	-
HNO ₃	2:1	2a4mpym-NO₃ + 2a4mpym
	1:1, 1:2	2a4mpym-NO₃
H ₃ PO ₄	2:1	2a4mpym-H₂PO₄
	1:1	<i>p</i>
	1:2	-
H ₃ PO ₃	2:1	2a4mpym
	1:1, 1:2	<i>s</i>
H ₃ BO ₃	2:1, 1:1, 1:2	2a4mpym-H₃BO₃
H ₂ SO ₄	2:1, 1:1, 1:2	-
CH ₃ SO ₃ H	2:1	2a4mpym
	1:1, 1:2	-
k. L-jablečná	2:1	2a4mpym
	1:1	<i>p</i>
	1:2	-
k. L-vinná	2:1, 1:1, 1:2	-
k. jantarová	2:1	2a4mpym-H₂suc + 2a4mpym
	1:1, 1:2	2a4mpym-H₂suc
k. šťavelová	2:1	2a4mpym-ox
	1:1, 1:2	2a4mpym-Hox
k. glutarová	2:1, 1:1, 1:2	2a4mpym-H₂glu
k. adipová	2:1, 1:1, 1:2	<i>p</i>

4.2.3 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN - KYSELINA BORITÁ (1/1)

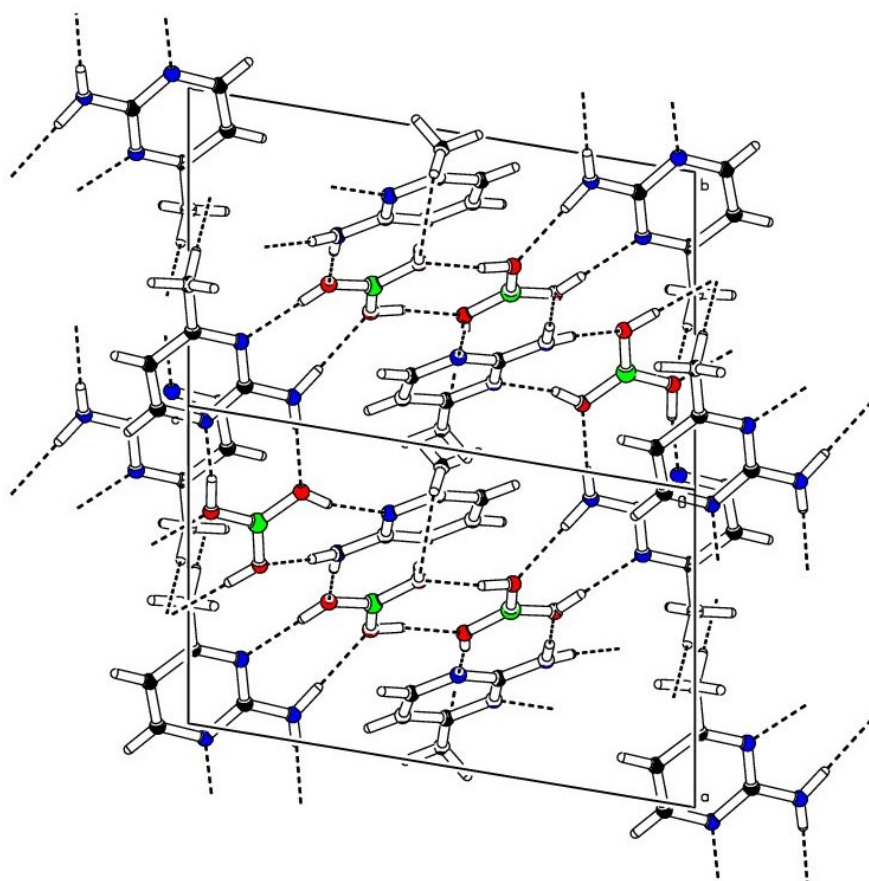
Tento adukt 2-amino-4-methylpyrimidinu a kyseliny borité v poměru 1:1 (**2a4mpym-H3BO3**) krystalizuje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou $C2/c$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 10,4314(4) \text{ \AA}$, $b = 12,5223(5) \text{ \AA}$, $c = 13,0658(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102,179(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1668,3(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, další krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze III a elektronické příloze EP1.

Na Obrázku 10 obsahujícím nezávislou část struktury je patrné, že **2a4mpym** krystalizuje neprotonizovaný a dochází k alternaci dvou pozic methylové skupiny s polovičním zastoupením.



Obrázek 10: Nezávislá část **2a4mpym-H3BO3**

Ve struktuře je zjevný vznik centrosymetricky uspořádaných dvojic molekul kyseliny borité, mezi kterými vznikají dvě vodíkové vazby $O3-H3...O2^b$ (viz Obrázek 10). S molekulami **2A4MPym** jsou propojeny systémem vodíkových vazeb typu $O-H...N$ (tj. $O2-H2...N1$ a $O1-H1...N3^a$), $N-H...O$ (tj. $N4-H4B...O1$ a $N4-H4A...O3^c$) a $C-H...O$ ($C8-H8A...O2^d$). Každá báze se váže celkem na tři molekuly kyseliny borité. Délky diskutovaných vodíkových vazeb jsou uvedeny v Tabulce 13.



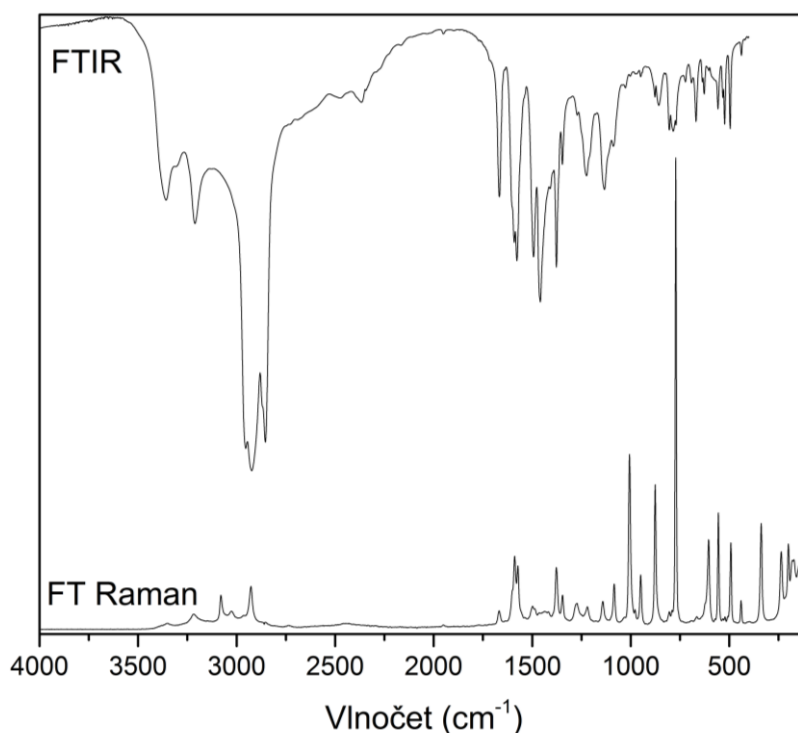
Obrázek 11: Struktura **2a4mpym-H3BO3**, pohled mezi osami *a*, *b*

Tabulka 13: Vodíkové vazby **2a4mpym-H3BO3**

Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
O1–H1...N3 ^a	0,88	1,91	2,780(1)	167
O2–H2...N1	0,95	1,80	2,746(1)	173
O3–H3...O2 ^b	0,89	1,85	2,734(1)	173
N4–H4A...O3 ^c	0,93	1,99	2,916(2)	175
N4–H4B...O1	0,88	2,06	2,938(2)	176
C8–H8A...O2 ^d	0,98	2,51	3,432(3)	157

ekvivalentní polohy: (a) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (b) $1-x, 2-y, 1-z$; (c) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (d) $-1/2+x, -1/2+y, z$

Vibrační spektra **2a4mpym-H3BO3** jsou uvedena na Obrázku 12, odečtená maxima a jejich interpretace je uvedena v Tabulce 14. K přiřazení projevů kyseliny borité byla použita literatura [58], vibrace **2a4mpym** byly přiřazeny na základě provedených kvantově chemických výpočtů. Získaná vibrační spektra látky potvrzují výskyt nenabité molekuly **2a4mpym** a molekuly kyseliny borité, zároveň je v nich patrný vznik širokých pásů v oblasti nad 2900 cm^{-1} spojený s výskytem vodíkových vazeb, které byly interpretovány pomocí korelačních tabulek. [59-60] Krystaly byly měřeny DSC, v měřeném rozsahu 93-403 K nebyl pozorován žádný teplotní efekt.



Obrázek 12: FTIR (nujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum 2a4mpym-H3BO3

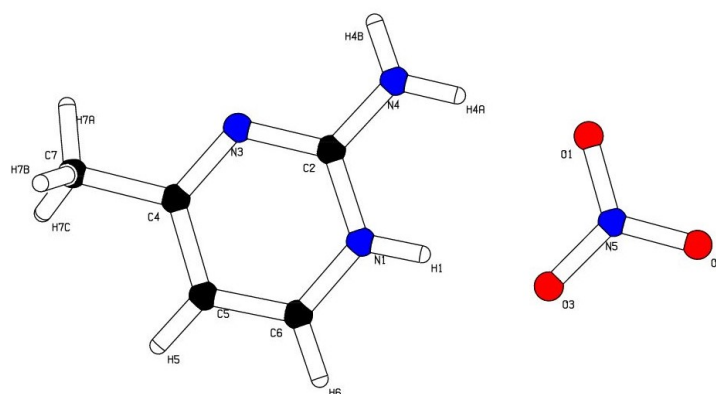
Tabulka 14: Interpretace IR a Ramanových spekter 2a4mpym-H3BO3

IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace	IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace
	171 s	mřížkové módy	1083 w	1084 w	δ CH, δ CH ₃ , ν C-CH ₃ , ρ NH ₂
	200 m		1135 m	1142 w	δ CH, ω NH ₂ , ν C-CH ₃
	236 m		1224 m	1220 w	?
	338 m	?	1273 w	1275 w	δ rg, ν rg, ν C-CH ₃ , ρ NH ₂ , δ CH
439 w	440 w	δ OBO, δ C-NH ₂ , δ C-CH ₃	1347 m	1346 w	?
496 m	492 m	?	1378 m	1377 w	δ rg, ν rg, δ CH, δ NH ₂ , δ CH ₃
524 m		δ BOH, τ NH ₂	1463 m		ν CN ₃ , ν C-NH ₂ , δ NH ₂ , δ CH ₃
557 m	555 m	δ rg	1492 s		ν CN ₃ , δ CH, δ NH ₂ , δ CH ₃
605 w	605 m	δ rg	1577 s	1572 w	?
669 m		δ BO ₃	1664 s	1668 w	δ rg, ν rg, δ NH ₂ , ν C-NH ₂
691 sh		?	1951 w		?
785 m	772 s	γ OH, ν rg, δ rg, ν C-CH ₃	2367 m		?
804 m	804 w	γ CH		2927w	ν CH, ν O-H(...N)
855 m		?	3012 sb		ν N-H(...O)
876 m	876 m	?		3079 w	ν CH
950 w	950 w	ν CN ₃ , ρ CH ₃ , ρ NH ₂	3212 sb	3217 w	ν O-H(...O), ν N-H(...O)
	1006 m	δ BOH, ν rg, δ rg, ρ CH ₃	3358 sb		ν N-H(...O)
1028 w		δ BOH, ρ NH ₂ , ρ CH ₃ , δ rg			

4.2.4 DUSIČNAN 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDINIA

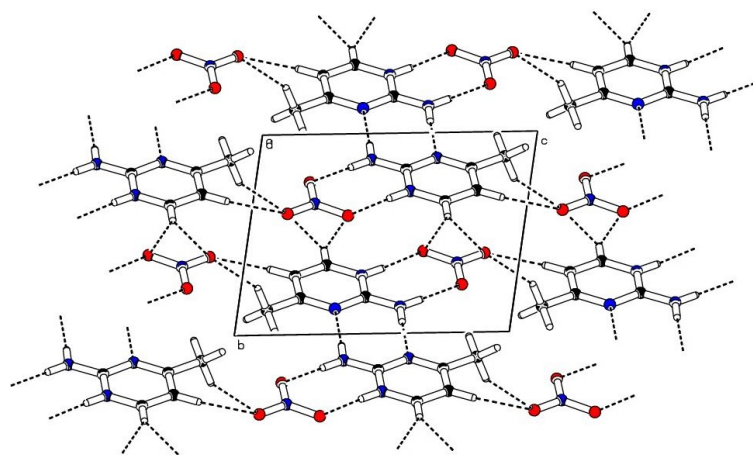
Struktura dusičnanu 2-amino-4-methylpyrimidinia (**2a4mpym-NO₃**) je triklinická s bodovou grupou $P\bar{1}$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 5,5534(8)$ Å, $b = 7,149(1)$ Å, $c = 9,669(1)$ Å, $\alpha = 98,441(5)^\circ$, $\beta = 93,653(5)^\circ$, $\gamma = 96,163(5)^\circ$, $V = 367,33(9)$ Å³, $Z = 2$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze III a elektronické příloze EP2.

Báze se ve struktuře nachází jednou protonizovaná, jak je vidět na Obrázku 13.



Obrázek 13: Nezávislá část **2a4mpym-NO₃**

Ve struktuře dochází ke vzniku centrosymetrických dimerů **2a4mpym** spojených vodíkovými vazbami N4-H4B...N3^a, které vznikají mezi aminoskupinou a neprotonizovaným dusíkem pyrimidinového kruhu, viz Obrázek 14. Struktura je vrstevnatá a kation na sebe vodíkovými můstky N-H...O a C-H...O váže čtyři molekuly dusičnanu, tři z nich jsou ve stejné rovině, čtvrtá molekula leží v sousední vrstvě a je slabě vázána vodíkovou vazbou C6-H6...O2^c, jejíž donorem je uhlík methylové skupiny. Informace o přítomných vodíkových vazbách jsou prezentovány v Tabulce 15.



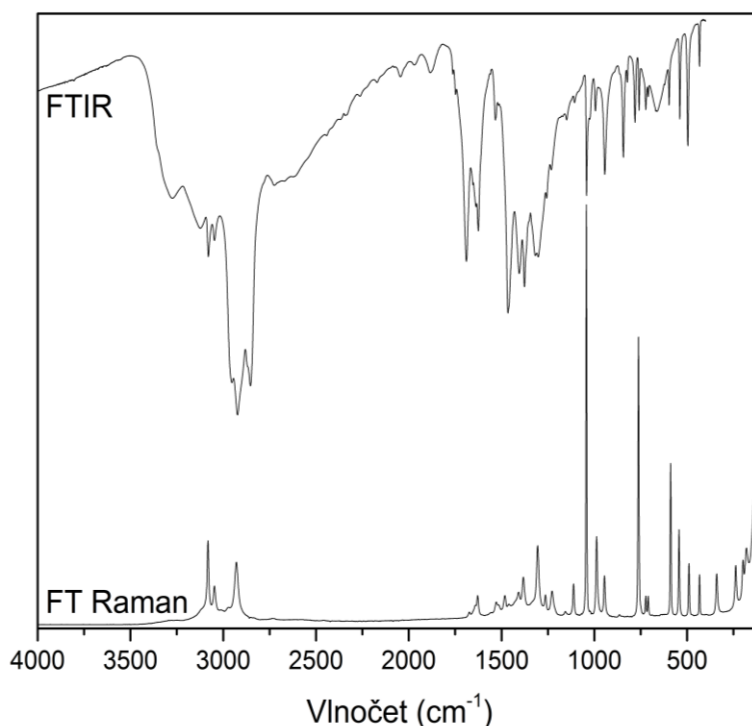
Obrázek 14: Struktura **2a4mpym-NO₃**, pohled ve směru osy *a*

Tabulka 15: Vodíkové vazby **2a4mpym-NO3**

Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
N1–H1...O3	0,88	1,86	2,735(1)	177
N4–H4A...O1	0,90	1,94	2,835(2)	175
N4–H4B...N3 ^a	0,87	2,15	3,020(2)	178
C5–H5...O2 ^b	0,95	2,47	3,406(2)	170
C6–H6...O2 ^c	0,95	2,38	3,248(2)	152
C6–H6...O3 ^c	0,95	2,45	3,335(2)	155
C7–H7B...O2 ^d	0,98	2,58	3,474(2)	152

ekvivalentní polohy: (a) $-x, -y, 1-z$; (b) $x, y, 1+z$; (c) $2-x, 1-y, 1-z$; (d) $-1+x, y, 1+z$

Struktura **2a4mpym-NO3**, která patří do prostorové grupy $P\bar{1}$, byla již dříve publikována [34], měření nicméně bylo prováděno při vyšší teplotě 203 K. Rozdíly mezi publikovanými a našimi výsledky odpovídají očekávanému trendu, při nižších teplotách byla velikost buňky o něco menší a bylo dosaženo mnohem lepšího R faktoru 3,6 % oproti publikovanému měření 4,5 %. Vibrační spektroskopii je látka charakterizována poprvé, naměřená spektra jsou zaznamenána na Obrázku 15 a interpretace je uvedena v Tabulce 16. Pásky kationtu byly přiřazeny pomocí kvantově-chemických výpočtů a projevy aniontu pomocí literatury [61], projevy vodíkových vazeb byly přiřazeny pomocí korelačních tabulek [59-60]. Naměřená struktura je v souladu s vibračními spektry, ve kterých lze vidět projevy monokationtu **2a4mpym** i dusičnanového aniontu. Byla provedena DSC měření **2a4mpym-NO3**, ale v rozsahu 93-438 K nebyl pozorován žádný teplotní efekt.



Obrázek 15: FTIR (nujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum **2a4mpym-NO3**

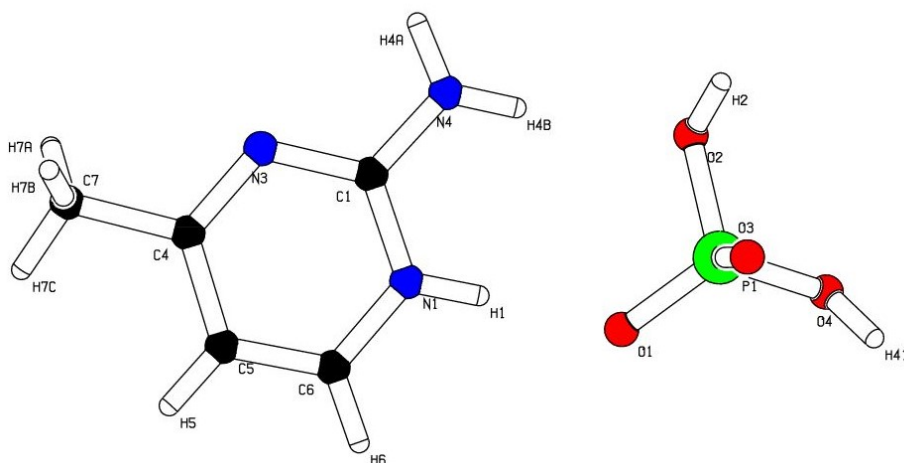
Tabulka 16: Naměřená IR a Ramanova spektra 2a4mpym-NO3

IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace	IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace
	127 s	mřížkové módy	1304 sb	1305 m	?
	180 m		1376 m	1382 w	v ₃ NO ₃
	199 m		1405 s	1408 w	δ CH ₃
	340 m	γ NH, γ NH ₂	1466 s		δ CH ₃ , ρ NH ₂ , δ NH
433 m	433 m	γ rg, γ CCN		1482 w	δ CH, v rg, δ rg, v C-CH ₃
495 m	490 m	?	1534 sh	1529 w	δ rg, v rg, δ NH ₂ , δ CH ₃
540 m	543 m	δ rg	1624 s	1629 w	δ NH ₂ , δ NH, v rg,
597 m	589 s	δ rg	1690 s		δ NH ₂ , δ NH, v C-NH ₂ , δ rg,
662 mb		γ NH			
709 w	710 w	?	1885 w		?
723 w	723 w	v ₄ NO ₃	1969 w		?
759 m	762 s	v rg, δ rg, v C-CH ₃	2046 w		?
780 m		γ CH, γ rg, γ CN ₃	2171 w		?
822 w		γ CH	2263 w		?
843 m		v ₂ NO ₃	2339 w		?
944 s	945 m	v rg, δ rg, ρ NH ₂ , ρ CH ₃	2730 mb		v N-H(...O)
	988 m	γ CH	2822 w		?
994 m		v rg, δ rg, ρ CH ₃ , ρ NH ₂		2929 m	v CH
1042 s	1042 vs	v ₁ NO ₃ , γ CH ₃	3050 s	3047 w	v CH, v N-H(...O)
1107 w	1112 w	?	3082 s	3082 m	v CH
1149 w		δ CH, δ NH, ρ NH ₂ , v C-CH ₃	3127 sb		v N-H(...N)
1232 w	1228 w	δ CH, δ NH, v rg, ρ NH ₂ , δ C-CH ₃	3265 mb		v N-H(...O)
1258 w	1263 w	?			

4.2.5 DIHYDROGENFOSFOREČNAN 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDINIA

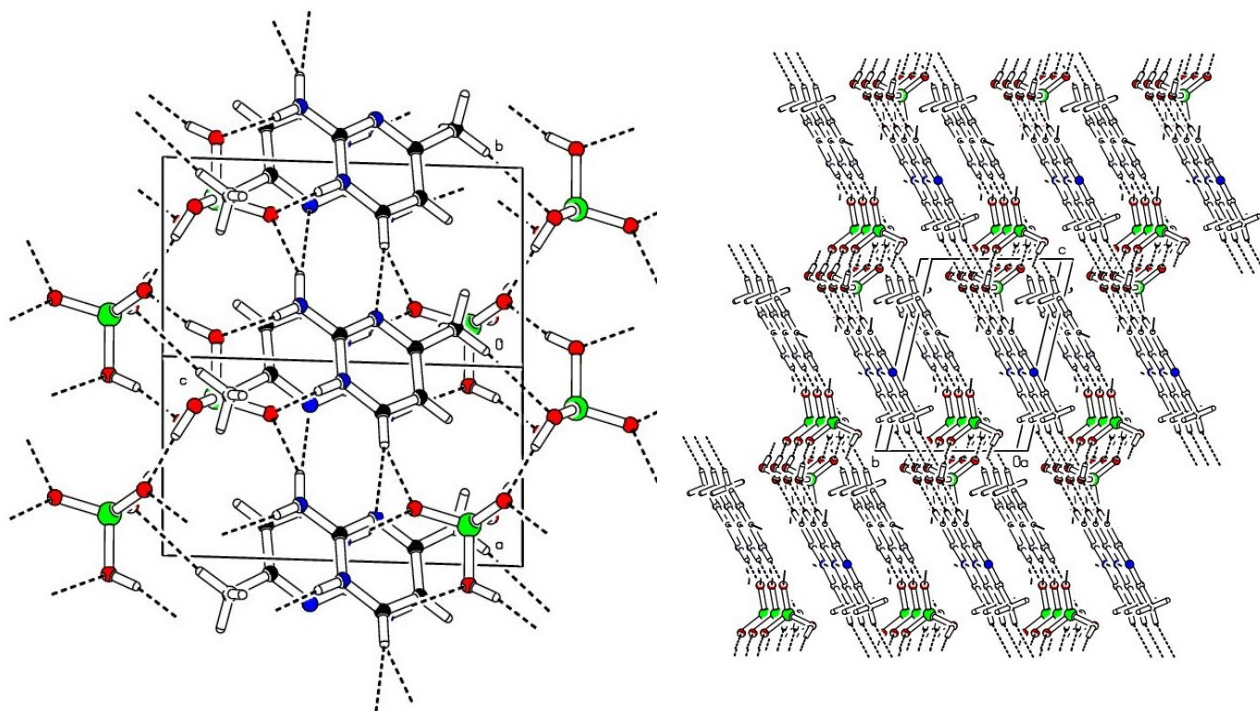
Sůl dihydrogenfosforečnan 2-amino-4-methylpyrimidinia (**2a4mpym-H₂PO₄**) patří do triklinické soustavy s prostorovou grupou $P\bar{1}$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 6,1493(5)$ Å, $b = 7,4416(6)$ Å, $c = 9,8989(9)$ Å, $\alpha = 100,007(3)^\circ$, $\beta = 99,749(3)^\circ$, $\gamma = 102,441(3)^\circ$, $V = 425,43(6)$ Å³, $Z = 2$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze III a elektronické příloze EP3.

Číslování atomů nezávislé jednotky ukazuje Obrázek 17, kde je zároveň vidět, že báze se ve struktuře vyskytuje jednou protonizovaná.



Obrázek 17: Nezávislá část *2a4mpym-H₂PO₄*

Kationty jsou spojovány do řetězců ve směru osy *a* a vodíkovou vazbou C6–H6...N3^d, vždy se jedná o uhlík C6 a neprotonizovaný dusík pyrimidinového kruhu. V domnělé rovině z kationtových pásů, které nejsou přímo propojeny, se molekuly vždy orientují jedním směrem, v rovinách sousedních směrem opačným. Anionty tvoří také řetězce ve směru osy *a*, ve kterých jsou spojeny vazbami O2–H2...O3^a a O4–H41...O3^c. Každá báze se váže na tři molekuly dihydrogenfosforečnanového aniontu interakcemi N–H...O a C–H...O. Řetězce kationtů jsou propojeny aniontovými pásy do dvojvrstvy, jak ukazuje Obrázek 16. Délky a úhly vodíkových vazeb uvádí Tabulka 17.



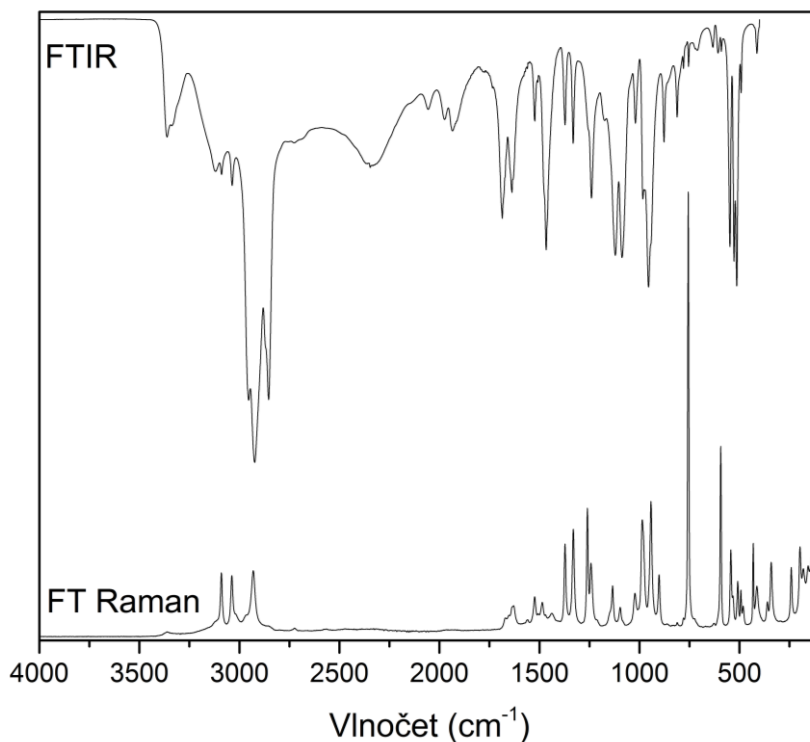
Obrázek 16: Struktura *2a4mpym-H₂PO₄*, (vlevo) pohled mezi osami *a*, *b*; (vpravo) pohled podél osy *a*

Tabulka 17: Vodíkové vazby **2a4mpym-H2PO4**

Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
N1–H1...O1	0,88	1,75	2,630(3)	177
O2–H2...O3 ^a	0,85	1,74	2,575(2)	168
N4–H4A...O1 ^b	0,90	1,99	2,833(3)	157
N4–H4B...O2	0,86	2,12	2,976(3)	176
O4–H41...O3 ^c	0,92	1,68	2,598(3)	172
C6–H6...N3 ^d	0,95	2,51	3,436(3)	165
C7–H7C...O4 ^e	0,98	2,54	3,505(3)	169

ekvivalentní polohy: (a) $1-x, 1-y, 2-z$; (b) $-1+x, y, z$; (c) $2-x, 1-y, 2-z$; (d) $1+x, y, z$; (e) $-1+x, -1+y, -1+z$

Krystalová struktura již dříve byla řešena a publikována, ale při teplotě 295 K [35]. Nízkoteplotní měření v rámci diplomového projektu vedlo dle očekávání k určitému zmenšení rozměrů buňky, ale bohužel nedošlo k dalšímu zlepšení R faktoru. Délky vodíkových vazeb (D...A) zůstaly v obou případech téměř stejné, ale dochází k patrným změnám jejich úhlu v rámci jednotek stupňů, to ale může být způsobeno odlišně určenou polohou vodíku ve struktuře, která je určena s nižší přesností. Vibrační spektra uvedená na Obrázku 18 byla přiřazena pomocí výpočtů izolované molekuly (organický kation) a literatury [59-61] (anorganický anion a vliv vodíkových vazeb) v Tabulce 18. Pro popis vibračních pásů aniontu je použito označení vibrací odvozené od projevů symetrického fosforečnanového aniontu. V IR a Ramanových spektrech jsou patrné projevy kationtu **2a4mpym(1+)** a dihydrogenfosforečnanového aniontu, což je v souladu s poznatky strukturální analýzy.



Obrázek 18: FTIR (mujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum **2a4mpym-H2PO4**

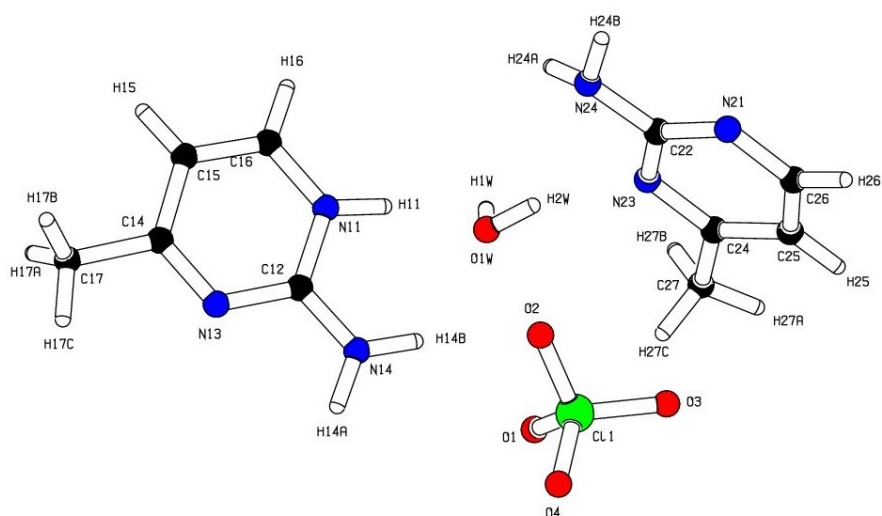
Tabulka 18: Naměřená IR a Ramanova spektra 2a4mpym-H2PO4

IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace	IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace
	197 s	mřížkové módy		1134 w	δ CH, δ NH, ρ NH ₂ , ν C-CH ₃
	241 m		1177 sh		?
	341 m	γ NH, γ NH ₂	1239 m	1242 m	δ CH, ν rg, δ NH, ρ NH ₂ , δ C-CH ₃
413 w	413 w	ν ₂ PO ₄ , γ rg		1260 m	δ CH, ν C-CH ₃ , ν rg, δ rg, ρ NH ₂ , δ POH
	431 m	ν ₂ PO ₄	1332 m	1331 m	ν rg, δ rg, ν C-CH ₃ , δ NH ₂ , δ CH, ρ NH
	481 w	?	1371 m	1372 m	?
492 w	493 w			1439 w	ν CN ₃ , δ NH, δ CH ₃
513 s	509 w	γ NH, γ NH ₂	1477 m		δ CH ₃
527 s		?		1486 w	ν CN ₃ , δ CH, δ NH ₂ , δ CH ₃
546 w	543 m	ν ₄ PO ₄ , δ rg	1525 m	1524 w	δ rg, ν rg, δ NH ₂ , δ CH ₃
590 w	594 s	δ rg	1639 s	1629 w	δ NH ₂ , δ NH, ν rg,
605 w		γ rg, , δ C-CH ₃ , δ C-NH ₂	1686 s		ν C-NH ₂ , δ NH ₂ , δ NH, δ rg, ν rg,
632 w		?	1939 m		?
708 w		?	1975 m		?
755 w	756 vs	ν rg, δ rg, ν C-CH ₃	2057 m		?
780 w		γ rg, γ CH ₃ , γ NH ₂	2345 mb		ν O-H(...O)
811 m		γ CH	2807 mb		ν O-H(...O)
877 m		?		2931 m	ν CH
	902 w	ν ₁ PO ₄	2985 wb		ν N-H(...O)
945 s	942 m	ν ₃ PO ₄ , ν CN ₃ , ρ NH ₂ , ρ CH ₃	3038 m	3038 m	ν CH
983 sh	986 m	γ CH	3090 m	3090 m	ν CH
1021 m	1023 w	?	3122 mb		ν N-H(...O)
1097 s	1096 w	ρ NH ₂ , ν C-CH ₃ , ν CN, δ CH, δ CH ₃	3336 sh		ν N-H(...O)
1119 s		?	3361 mb		ν N-H(...O)

4.2.6 MONOHYDRÁT CHLORISTANU 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDINIA – 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN (1/1)

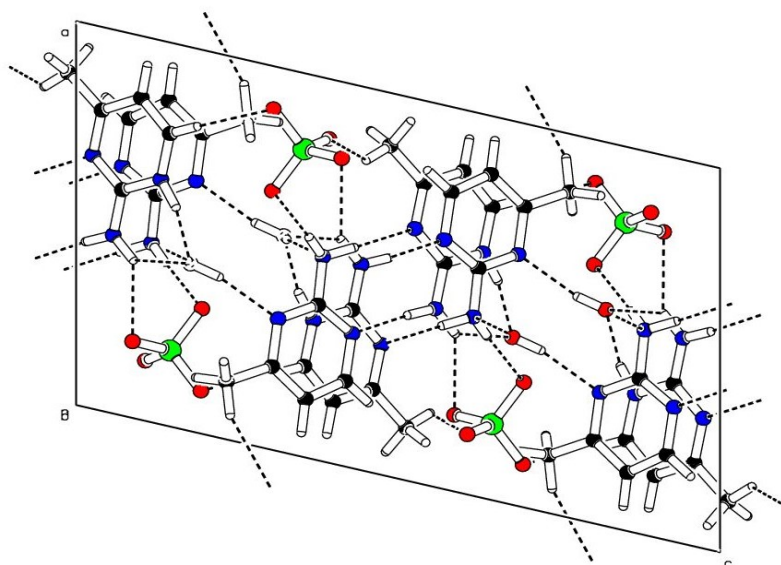
Monohydrát chloristanu 2-amino-4-methylpyrimidinia - 2-amino-4-methylpyrimidin (1/1) ((2a4mpym)2-ClO4) krystalizuje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou $P2_1/c$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 10,743(1)$ Å, $b = 8,1637(8)$ Å, $c = 17,494(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103,619(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1491,1(3)$ Å³, $Z = 4$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze IV a elektronické příloze EP4.

Jak je zřejmé z Obrázku 19, nezávislá část **(2a4mpym)2-ClO4** obsahuje dvě molekuly báze, z nichž je pouze jedna protonizovaná.



Obrázek 19: Nezávislá část **(2a4mpym)2-ClO4**

Ve struktuře je patrný vznik uspořádaných párů molekul báze spojených dvěma vodíkovými vazbami typu N-H...N (konkrétně N14-H14A...N21^b a N24-H24B...N13^c), jedna z molekul je vždy protonizovaná, druhá neprotonizovaná (viz Obrázek 20). Páry jsou zesíťovány pomocí vazeb N-H...O, O-H...N a C-H...O s molekulami vody a kyseliny. Neprotonizovaná molekula se váže na dvě molekuly vody (vazbami O1W-H1W...N24^a a O1W-H2W...N23) a dva anionty (N24-H24A...O2^a a C27-H27A...O3^c), protonizovaná tvoří můstky se třemi anionty (tj. N14-H14B...O1, C16-H16...O3^a a C17-H17C...O4^d) a jednou molekulou vody (prostřednictvím dvou vazeb N11-H11...O1W, N14-H14B...O1W). Délky a úhly vodíkových vazeb jsou uvedeny v Tabulce 19.



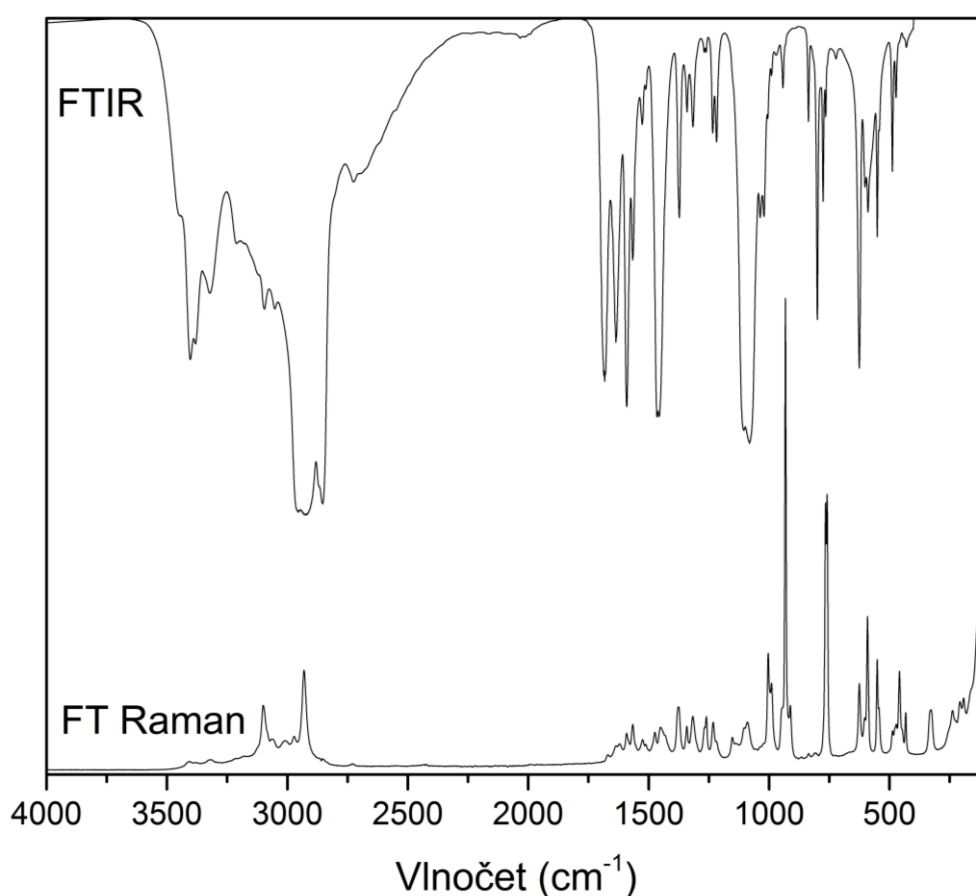
Obrázek 20: Struktura **(2a4mpym)2-ClO4**, pohled ve směru osy *b*

Tabulka 19: Vodíkové vazby (2a4mpym)2-ClO4

Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
O1W–H1W...N24 ^a	0,92	2,10	2,967(2)	156
O1W–H2W...N23	0,84	2,00	2,813(2)	165
N11–H11...O1W	0,96	1,73	2,670(2)	167
N14–H14A...N21 ^b	0,95	1,98	2,929(2)	176
N14–H14B...O1	0,94	2,30	3,018(3)	132
N14–H14B...O1W	0,94	2,34	3,060(2)	132
N24–H24A...O2 ^a	0,92	2,20	3,118(2)	177
N24–H24B...N13 ^c	0,89	2,40	3,207(2)	150
C16–H16...O3 ^a	0,95	2,47	3,414(2)	173
C17–H17C...O4 ^d	0,98	2,44	3,229(3)	137
C27–H27A...O3 ^e	0,98	2,51	3,442(3)	158

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

Naměřená vibrační spektra uvedená na Obrázku 21 byla interpretována v případě projevů aniontu a vodíkových vazeb pomocí literatury věnované vibrační spektroskopii [59-60] a pomocí kvantově-chemických výpočtů v případě projevů molekuly báze. Interpretace je uvedena v Tabulce 20. Ve spektrech jsou patrné projevy obou forem báze i chloristanového aniontu.



Obrázek 21: FTIR (nujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum (2a4mpym)2-ClO4

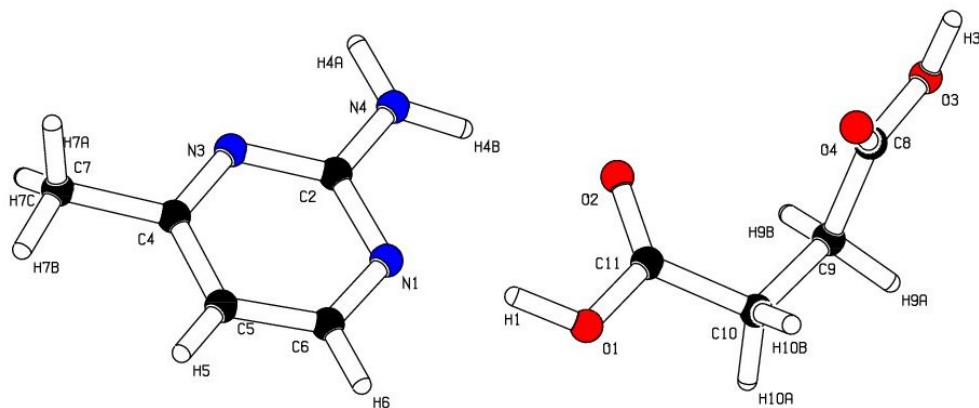
Tabulka 20: Naměřená IR a Ramanova spektra (2a4mpym)2-C1O4

IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace	IR (cm ⁻¹)	Ra (cm ⁻¹)	Interpretace
	192 s	mřížkové módy	1218 m		?
	207 w		1233 m	1232 w	δ CH, δ NH, ν rg, ρ NH ₂ , δ C-CH ₃
	238 w				
	327 w	?	1268 w	1260 w	δ CH, ν C-CH ₃ , ν rg, δ rg, ρ NH ₂ ,
429 w	433 w	γ rg, δ C-CH ₃			
	458 m	ν ₂ ClO ₄ , δ C-NH ₂ , δ C-CH ₃	1316 m	1316 w	?
			1340 w	1341 w	ν rg, δ rg, δ CH, δ NH, ν C-CH ₃ , δ NH ₂
472 m		?			
488 m	487 w	?	1372 m	1377 m	?
551 m	551 m	δ rg	1453 s	1451 w	δ CH ₃ , ρ NH ₂ , δ NH
589 m	591 m	δ rg		1474 w	δ CH ₃
625 s	625 m	ν ₄ ClO ₄	1527 w	1525 w	δ rg, ν rg, δ NH ₂ , δ CH ₃
765 sh	765 s	ν rg, δ rg, ν C-CH ₃	1565 m	1566 w	?
776 m		γ rg, γ CN ₃	1591 s	1591 w	?
800 s		?	1635 s	1620 wb	δ NH ₂ , δ NH, δ rg, ν rg,
836 m		γ CH	1682 s		δ NH ₂ , ν C-NH ₂ , δ NH, δ rg, ν rg
	912 m	?			
942 w	932 vs	ν ₁ ClO ₄ , ν CN ₃ , ρ NH ₂ , ρ CH ₃	2725 mb		ν N-H(...O)
				2931 m	ν CH
	989 m	γ CH		2971 w	ν CH
	1003 m	ρ NH ₂ , ρ CH ₃ , ν rg, δ rg	3016 m	3010 w	ν CH, ν N-H(...O), ν N-H(...N)
1021 m		ν ₃ ClO ₄	3053 m	3064 w	ν CH, ν N-H(...O)
1036 m		γ C-CH ₃ , γ rg	3095 m	3100 m	ν CH, ν N-H(...O)
1081 s	1089 w	ρ NH ₂ , δ CH ₃ , δ CH, ν C-CH ₃ , ν CN	3322 mb		ν N-H(...O), ν N-H(...N)
			3381 sh		ν N-H(...O)
	1152 w	?	3403 sb		ν N-H(...O)

4.2.7 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN - KYSELINA JANTAROVÁ (1/1)

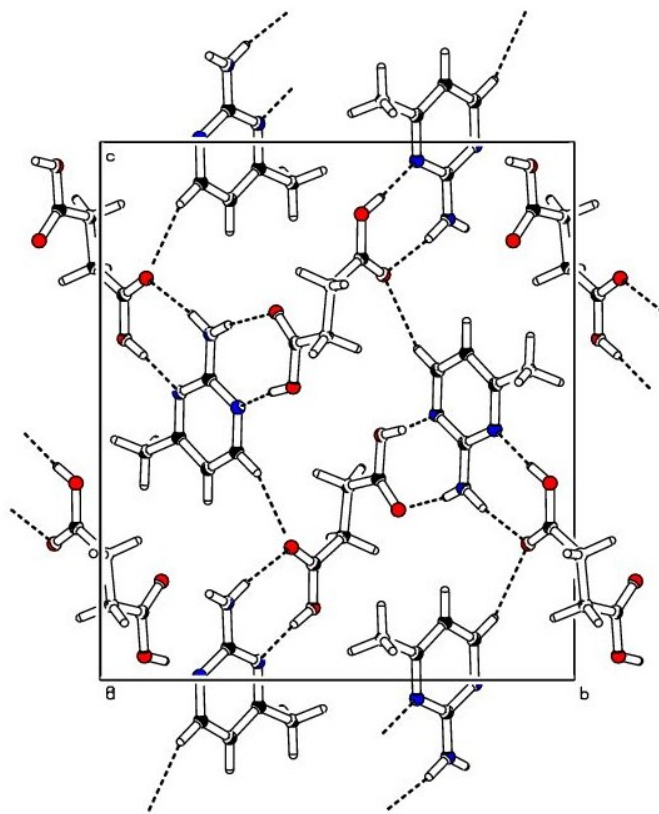
Adukt 2-amino-4-methylpyrimidin-kyselina jantarová (**2a4mpym-H2suc**) krystalizuje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou $P2_1/c$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 5,0905(3)$ Å, $b = 13,7226(6)$ Å, $c = 15,7908(8)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,677(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1090,4(1)$ Å³, $Z = 4$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze V a elektronické příloze EP5.

Na Obrázku 22 je asymetrická jednotka **2a4mpym-H2suc**, je patrné, že báze se v této struktuře vyskytuje neprotonovaná.



Obrázek 22: Nezávislá část **2a4mpym-H2suc**

Molekula **2a4mpym** se váže na tři molekuly kyseliny jantarové, dvě z nich se váží vodíkovými vazbami N-H...O na aminoskupinu a zároveň O-H...N na dusík pyrimidinového kruhu, poslední je navázána interakcí C6–H6...O4°. Ve struktuře dochází ke střídání orientace planárního cyklu báze, jako důsledek střídavého navázání s kyselinou jantarovou, která má ve struktuře mezi uhlíkovými atomy dihedrální úhel 73 °. Obrázek 23 ukazuje základní buňku s vodíkovými vazbami, které jsou uvedeny v Tabulce 21.



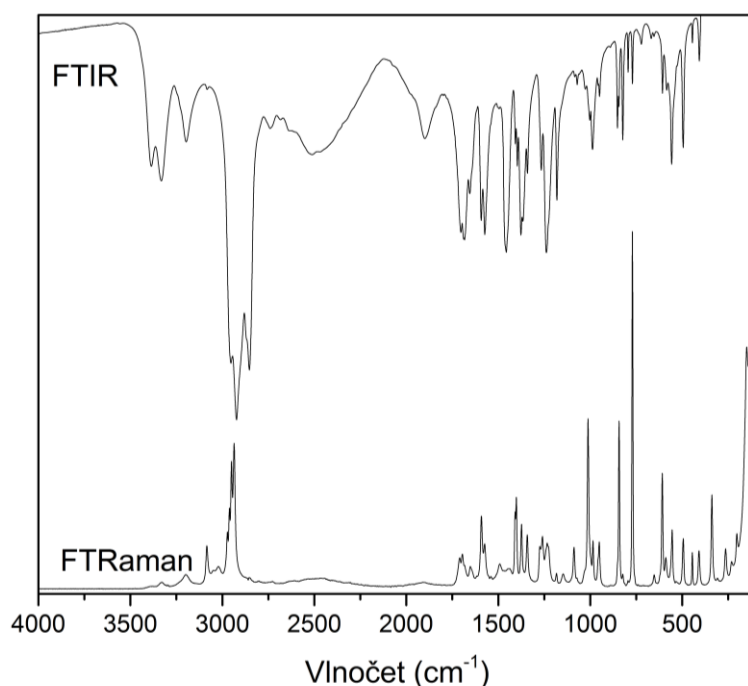
Obrázek 23: Struktura **2a4mpym-H2suc**, pohled ve směru osy *a*

Tabulka 21: Vodíkové vazby 2a4mpym-H2Suc

Donor-H...Akceptor	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
O1-H1...N1	0,98	1,69	2,663(2)	173
O3-H3...N3 ^a	0,91	1,79	2,691(2)	174
N4-H4A...O4 ^b	0,95	1,98	2,918(2)	173
N4-H4B...O2	0,95	2,02	2,949(2)	167
C6-H6...O4 ^c	0,95	2,52	3,208(2)	130

ekvivalentní polohy: (a) 1-x, -1/2+y, 1/2-z; (b) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (c) 1-x, 1-y, 1-z

Maxima pásů odečtená z naměřených vibračních spekter (viz Obrázek 24) jsou uvedeny v Tabulce 22. Výsledky jsou v souladu s naměřenou strukturou.



Obrázek 24: FTIR (mujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum 2a4mpym-H2Suc

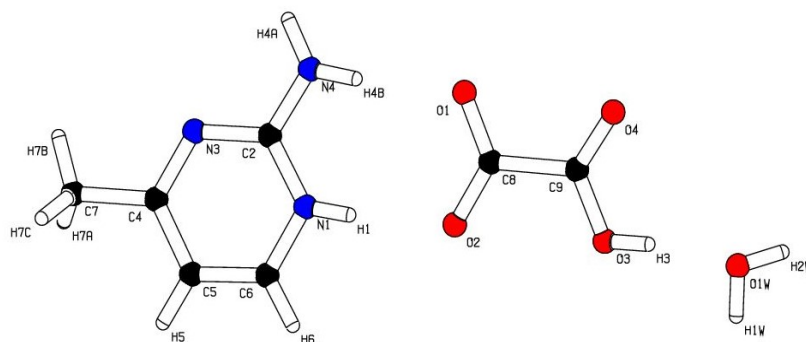
Tabulka 22: Vlnočty vibrací 2a4mpym-H2Suc

IR (cm ⁻¹)			Ra (cm ⁻¹)		
407 w	949 w	1592 m	110 s	843 s	1574 w
444 w	988 m	1655 sh	149 s	951 m	1592 m
495 m	1002 sh	1687 s	203 sh	985 m	1652 w
557 m	1071 w	1703 sh	264 m	1012 s	1695 w
584 w	1181 m	1899 mb	339 m	1088 m	1710 w
608 w	1238 s	2512 mb	409 m	1147 w	2936 s
653 w	1266 m	2744 m	445 m	1184 w	2951 s
668 w	1341 m	3083 m	494 m	1234 m	2962 m
771 w	1364 m	3197 mb	555 m	1260 m	2973 w
794 w	1407 m	3332 mb	589 w	1342 m	3021 w
823 m	1447 m	3386 m	608 s	1373 m	3084 m
852 m	1573 s		652 w	1408 m	3199 w
			771 vs	1492 w	

4.2.8 MONOHYDRÁT HYDROGENOXALÁTU 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDINIA

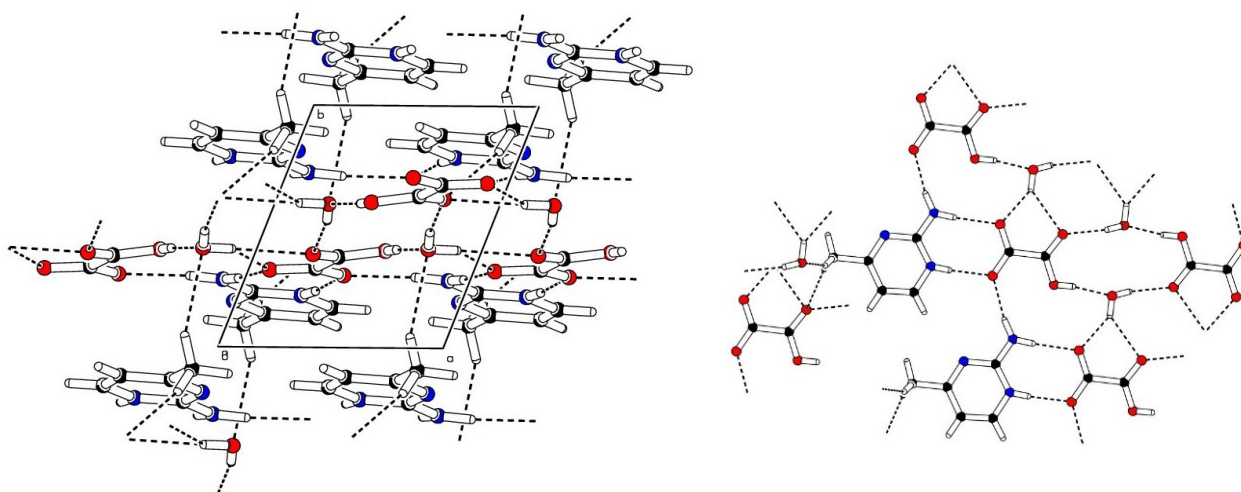
Sůl monohydrát hydrogenoxalátu 2-amino-4-methylpyrimidinia (**2a4mpym-Hox**) krystalizuje v triklinické soustavě a s prostorovou grupou $P\bar{1}$. Mřížkové parametry jsou následující $a = 6,356(3)$ Å, $b = 7,200(4)$ Å, $c = 11,637(6)$ Å, $\alpha = 82,63(2)^\circ$, $\beta = 74,42(2)^\circ$, $\gamma = 67,91(2)^\circ$, $V = 476,1(4)$ Å³, $Z = 2$, podrobnosti měření jsou uvedeny v tištěné Příloze V a elektronické příloze EP6.

2a4mpym se ve struktuře nachází ve formě monokationtu, atomy jsou číslovány dle Obrázku 25.



Obrázek 25: Nezávislá část **2a4mpym-Hox**

Ve struktuře **2a4mpym-Hox** dochází ke tvorbě pásů. Jak je vidět na Obrázku 26, každý kation se váže vodíkovými můstky N-H...O od aminoskupiny a protonizovaného pyrimidinového dusíku na dvě molekuly aniontu ve stejné rovině. Oxalátové molekuly s hydrátovou vodou tvoří pás, ve kterém jsou střídavě propojeny prostřednictvím vodíkových můstků O-H...O. Vrstvy jsou vzájemně propojeny vodíkovými vazbami mezi methylovou skupinou báze a kyslíkem vody C7-H7C...O1W^e i kyseliny šťavelové C7-H7A...O4^d v dalších vrstvách.



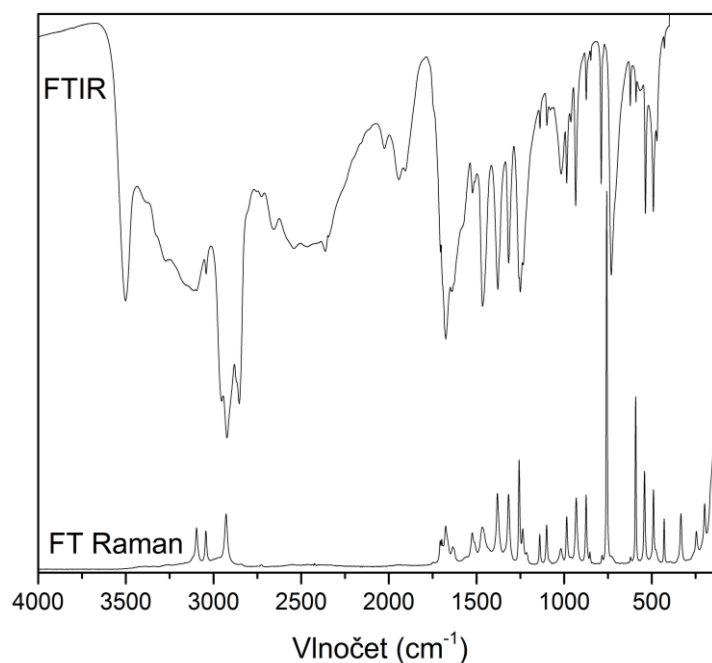
Obrázek 26: Struktura **2a4mpym-Hox**, (vlevo) pohled ve směru osy a , (vpravo) pohled na vrstvu ve směru osy b

Tabulka 23: Vodíkové vazby **2a4mpym-Hox**

Donor–H....Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
N1–H1....O2	0,80	1,88	2,675(5)	174
O1W–H1W....O1 ^a	0,84	2,00	2,727(5)	144
O1W–H1W....O4 ^a	0,84	2,35	3,028(6)	137
O1W–H2W....O4 ^b	0,81	1,99	2,796(5)	170
O3–H3....O1W	0,82	1,74	2,551(4)	172
N4–H4A....O2 ^c	0,92	1,94	2,852(6)	169
N4–H4B....O1	0,87	2,00	2,866(5)	174
C7–H7A....O4 ^d	0,98	2,51	3,469(6)	167
C7–H7C....O1W ^e	0,98	2,51	3,430(6)	156

ekvivalentní pozice: (a) $1+x,y,z$; (b) $1-x,1-y,2-z$; (c) $-1+x,y,z$; (d) $x,y,-1+z$; (e) $1-x,-y,1-z$

Na Obrázku 27 jsou vidět vibrační spektra **2a4mpym-Hox**, jejichž pásy jsou vypsány v Tabulce 24. Výsledky jsou v souladu s naměřenou strukturou.



Obrázek 27: FTIR (nujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum **2a4mpym-Hox**

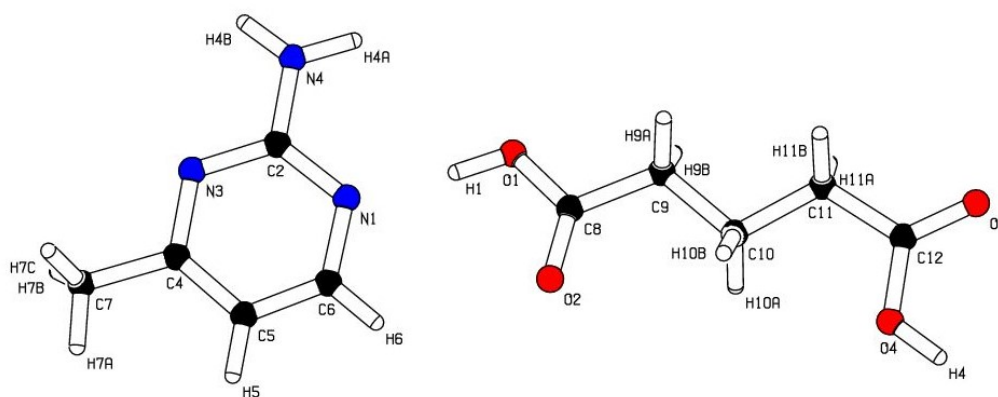
Tabulka 24: Vlnočty vibrací **2a4mpym-Hox**

IR (cm ⁻¹)			Ra (cm ⁻¹)		
428 w	874 m	1465 s	124 s	875 m	1381 m
472 w	934 m	1522 w	198 m	931 m	1467 m
492 m	962 w	1675 s	246 w	985 m	1524 m
536 m	985 m	1943 m	334 m	1019 w	1635 w
567 w	1017 m	2025 m	429 m	1100 m	1676 m
590 w	1098 m	2542 w	491 m	1139 m	1698 w
623 m	1138 m	2657 sb	542 m	1236 w	2929 m
731 s	1250 s	3042 w	592 s	1257 m	3044 m
789 s	1316 s	3097 sb	757 vs	1317 m	3097 m
848 w	1382 s	3501 s	853 w		

4.2.9 2-AMINO-4-METHYLPYRIMIDIN - KYSELINA GLUTAROVÁ (1/1)

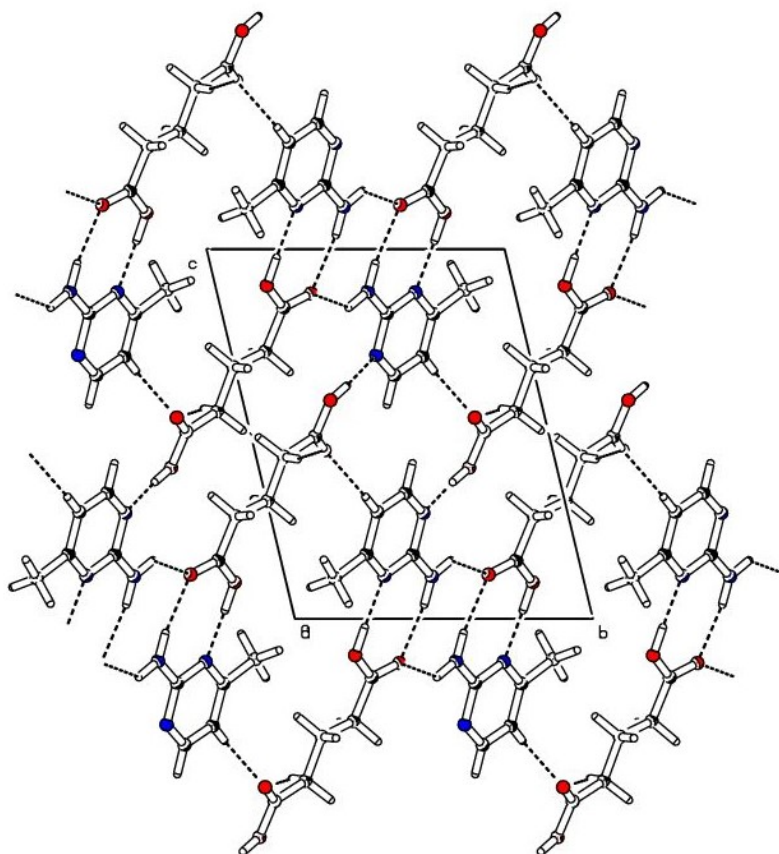
Adukt 2-amino-4-methylpyrimidinu s kyselinou glutarovou v poměru 1:1 (**2a4mpym-H2glu**) krystalizuje v triklinické soustavě s prostorovou grupou $P\bar{1}$. Mřížkové parametry jsou následující $a = 5,3211(5) \text{ \AA}$, $b = 9,3286(9) \text{ \AA}$, $c = 12,014(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 103,174(5)^\circ$, $\beta = 98,447(5)^\circ$, $\gamma = 90,810(5)^\circ$, $V = 573,7(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze V a elektronické příloze EP7.

Molekula báze v této struktuře krystalizuje nenabitá, číslování atomů ukazuje Obrázek 28.



Obrázek 28: Nezávislá část **2a4mpym-H2glu**

Struktura látky je vrstevnatá, uspořádání je vidět na Obrázku 29. Báze se váže na čtyři molekuly kyseliny glutarové, které leží ve stejné rovině, aminoskupina je donorem vodíkových vazeb $N4-H4A \dots O3^b$ a $N4-H4B \dots O3^c$, dusíky pyrimidinového cyklu jsou naopak akceptory $O1-H1 \dots N1$ a $O4-H4 \dots N3^a$, poslední anion je navázán můstkem $C5-H5 \dots O2^d$. Vrstvy jsou vzájemně propojeny slabou $C9-H9B \dots O2^e$ interakcí mezi molekulami kyseliny glutarové, která se zároveň touto vazbou spojuje do řetězců (na Obrázku 29 jsou spojené molekuly kyseliny v zákrytu).



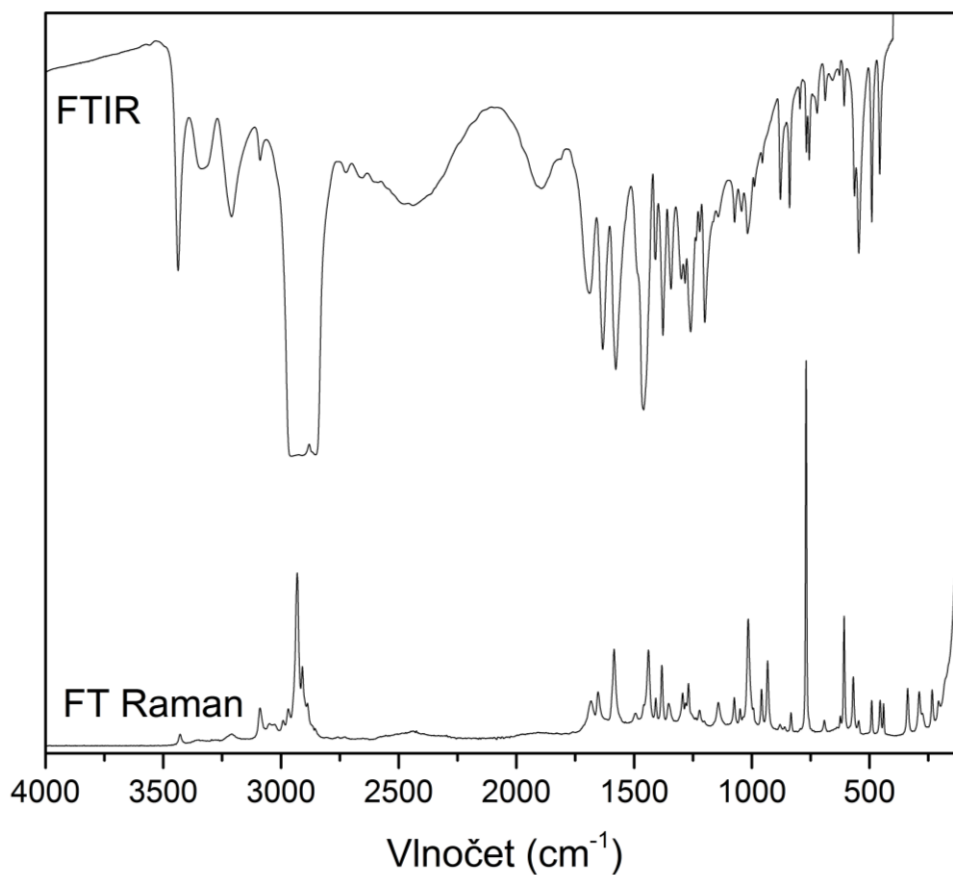
Obrázek 29: Struktura 2a4mpym-H2glu, pohled ve směru osy a

Tabulka 25: Vodíkové vazby 2a4mpym-H2glu

Donor-H...Akceptor	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
O1-H1...N1	0,92	1,72	2,641(2)	175
O4-H4...N3 ^a	0,94	1,74	2,675(2)	177
N4-H4A...O3 ^b	0,97	2,20	2,966(2)	136
N4-H4B...O3 ^c	0,91	2,00	2,909(2)	171
C5-H5...O2 ^d	0,95	2,39	3,311(2)	164
C9-H9B...O2 ^e	0,99	2,56	3,537(2)	168

ekvivalentní polohy: (a) $x, -1+y, -1+z$; (b) $2-x, -y, 1-z$; (c) $x, 1+y, 1+z$; (d) $-x, 1-y, 1-z$; (e) $1+x, y, z$

Naměřená vibrační spektra jsou uvedena na Obrázku 30, píky jsou vypsány v Tabulce 26. Výsledky jsou v souladu s naměřenou strukturou.



Obrázek 30: FTIR (nujolová suspenze) a FT Ramanovo spektrum 2a4mpym-H2glu

Tabulka 26: Vlnočty vibrací 2a4mpym-H2glu

IR (cm ⁻¹)			Ra (cm ⁻¹)		
456 m	1017 m	1578 s	113 vs	769 vs	1408 w
490 m	1044 m	1633 s	129 sh	833 w	1439 m
545 m	1073 m	1690 s	207 w	880 w	1493 w
563 m	1141 sh	1894 mb	234 m	933 m	1585 m
608 w	1199 s	2439 mb	289 m	958 m	1653 m
657 w	1221 m	2724 w	338 m	1015 s	1683 m
688 w	1260 s	2816 wb	440 m	1050 w	2909 m
724 w	1284 m	2881 w	455 m	1074 m	2931 s
756 m	1300 m	2912 w	491 m	1142 m	2969 w
768 m	1343 m	2966 m	546 w	1222 w	2991 w
796 w	1377 m	3088 m	569 m	1269 m	3049 w
840 m	1410 m	3210 mb	608 s	1294 m	3089 m
878 m	1448 m	3336 mb	624 w	1353 w	3210 w
956 w	1486 m	3437 s	692 w	1382 m	3429 w

4.3 METHYLSULFONÁTY

Tento oddíl se zaměřuje na využití kyseliny methylsulfonové ke krystalizaci nových solí dusíkatých heterocyklických bází, které již dříve byly na katedře anorganické chemie PřF UK studovány. [62-65] Získané produkty jsou uvedeny v Tabulce 27, sklovité (označeny *s*) a práškové (označeny *p*) produkty nebyly dále charakterizovány. Další náplní této části je dokončení charakterizace nedávno popsaného fázového přechodu methylsulfonátu pyridinia [50] teplotně závislou Ramanovou spektroskopií a měřením SHG.

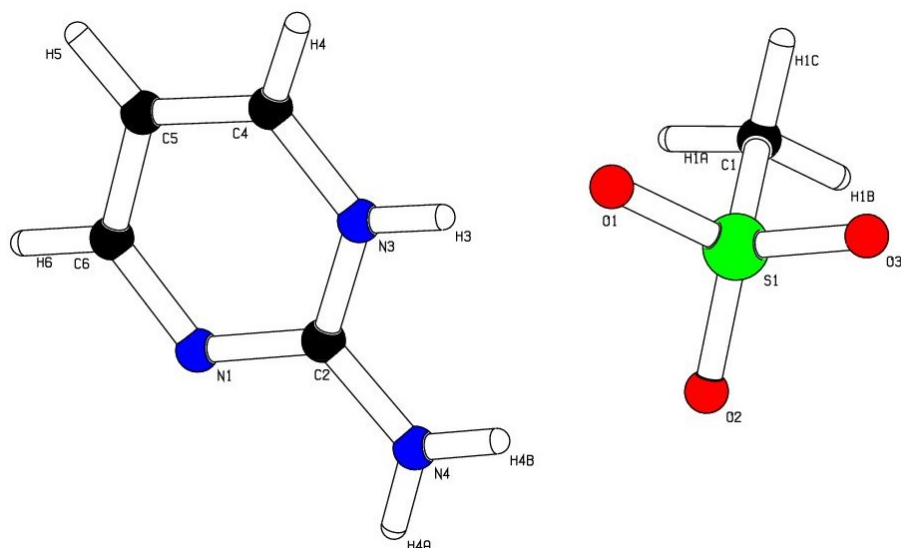
Tabulka 27: Produkty krystalizací s kyselinou methylsulfonovou

Báze	Poměr (báze:kyselina)	Produkt
2-aminopyrimidin	2:1	<i>p</i>
	1:1	2apym-CH₃SO₃
	1:2	2apym-(CH₃SO₃)₂
2,4-diaminopyrimidin	1:1	24apym-CH₃SO₃
	2:1, 1:2	<i>p</i>
2,4,6-triaminopyrimidin	2:1, 1:1, 1:2	<i>p</i>
4,5-diaminopyrimidin	2:1, 1:1	<i>p</i>
	1:2	45apym-CH₃SO₃
4,6-diaminopyrimidin	2:1	4,6-diaminopyrimidin
	1:1	<i>s</i>
	1:2	<i>p</i>
2-amino-4-methylpyrimidin	2:1	2a4mpym
	1:1, 1:2	<i>s</i>

4.3.1 METHYLSULFONÁT 2-AMINOPYRIMIDINIA

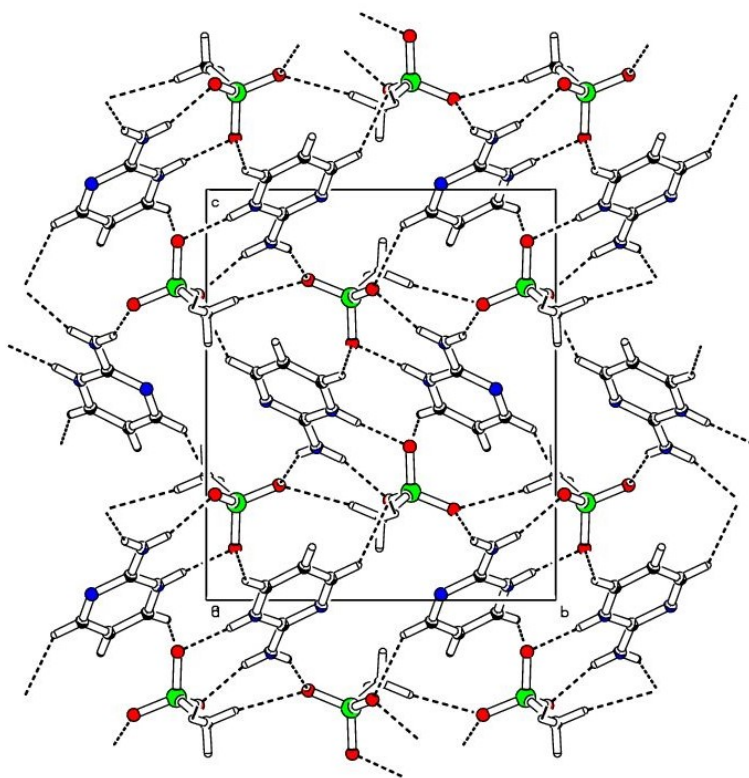
Sůl methylsulfonát 2-aminopyrimidinia (**2apym-CH₃SO₃**) krystalizuje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou $P2_1/n$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 5,8817(3) \text{ \AA}$, $b = 11,0063(6) \text{ \AA}$, $c = 12,9746(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95,842(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 835,56(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze VI a elektronické příloze EP8.

Ve struktuře se báze nachází jednou protonizovaná, jak je vidět na Obrázku 31.



Obrázek 31: Nezávislá část 2apym-CH3SO3

Z Obrázku 32 je patrné, že ve struktuře dochází k propojení aniontů do řetězců interakcemi C1-H1A...O3^b a C1-H1C...O2^c. Řetězce jsou propojeny vzájemně izolovanými molekulami báze, se kterými tvoří vazby typu N-H...O a C-H...O, podrobnosti o vodíkových vazbách jsou uvedeny v Tabulce 28. Látka byla charakterizována i metodou DSC, ale na teplotním rozsahu 93-356 K nebyl nalezen žádný teplotní efekt.



Obrázek 32: Struktura 2apym-CH3SO3, pohled ve směru osy a

Tabulka 28: Vodíkové vazby 2apym-CH3SO3

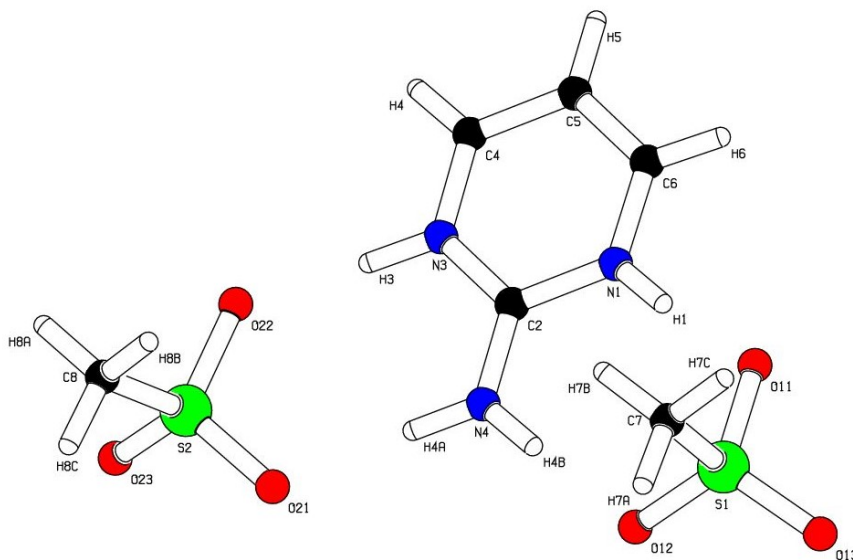
Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
N3–H3....O1	0,88	1,84	2,712(1)	173
N4–H4A....O3 ^a	0,88	2,04	2,869(2)	157
N4–H4B....O2	0,88	2,06	2,901(2)	161
C1–H1A....O3 ^b	0,98	2,44	3,406(2)	169
C1–H1C....O2 ^c	0,98	2,53	3,415(2)	150
C4–H4....O1 ^d	0,95	2,27	3,106(2)	147
C6–H6....O2 ^e	0,95	2,54	3,263(2)	133

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

4.3.2 BIS(METHYLSULFONÁT) 2-AMINOPYRIMIDINIA(2+)

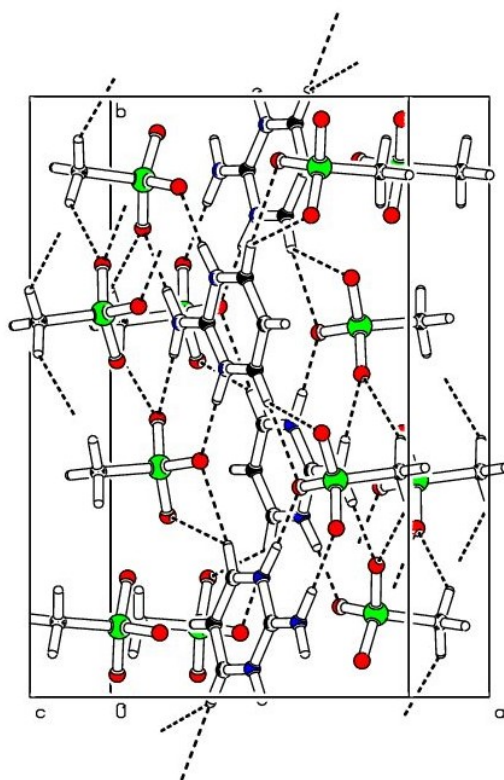
V přítomnosti nadbytku kyseliny vzniká sůl bis(methylsulfonát) 2-aminopyrimidinia(2+) (**2apym-(CH3SO3)2**), která krystalizuje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou $P2_1/c$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 9,5902(7)$ Å, $b = 15,181(1)$ Å, $c = 7,9954(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104,778(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1125,5(1)$ Å³, $Z = 4$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze VI a elektronické příloze EP9.

Na Obrázku 33 je vidět, že v nezávislé části struktury na jeden dikation 2-aminopyrimidinia připadají dva anionty.



Obrázek 33: Nezávislá část 2apym-(CH3SO3)2

Ve struktuře (viz Obrázek 34) dochází k vytvoření řetězců aniontů pomocí vodíkových vazeb C–H...O (konkrétně C8–H8A...O12^c a C8–H8B...O21^c). Kationty jsou mezi řetězci stabilizovány vazbami typu N–H...O, C–H...O, popis všech vodíkových vazeb je uveden v Tabulce 29.



Obrázek 34: Struktura **2apym-(CH₃SO₃)₂**, pohled ve směru osy *c*

Tabulka 29: Vodíkové vazby **2apym-(CH₃SO₃)₂**

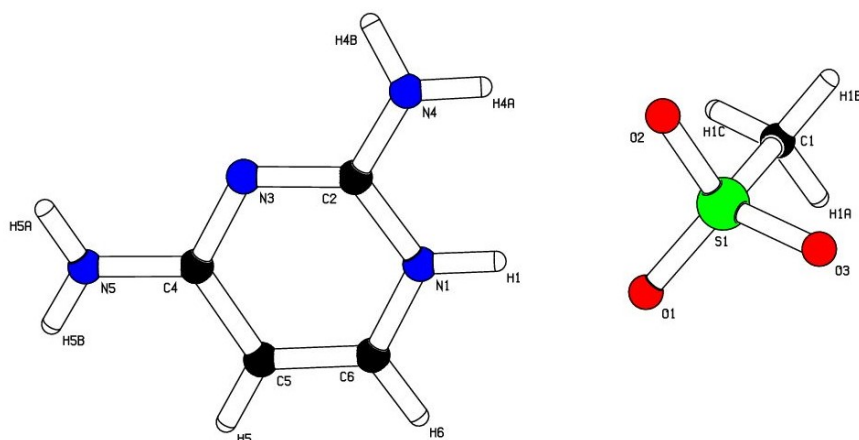
Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
N1–H1....O11	0,91	1,69	2,601(1)	175
N3–H3....O22	0,93	1,71	2,641(1)	175
N4–H4A....O21	0,92	1,86	2,783(1)	178
N4–H4B....O12	0,90	1,89	2,792(1)	176
C4–H4....O11 ^a	0,95	2,25	3,098(2)	149
C4–H4....O13 ^a	0,95	2,43	3,173(2)	135
C6–H6....O22 ^b	0,95	2,29	3,204(2)	160
C6–H6....O23 ^b	0,95	2,49	3,249(2)	137
C8–H8A....O12 ^c	0,98	2,59	3,498(2)	154
C8–H8B....O21 ^c	0,98	2,58	3,421(2)	144

ekvivalentní polohy: (a) $1-x, 1/2+y, 3/2-z$; (b) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$; (c) $x, 3/2-y, 1/2+z$

4.3.3 METHYLSULFONÁT 2,4-DIAMINOPYRIMIDINIA

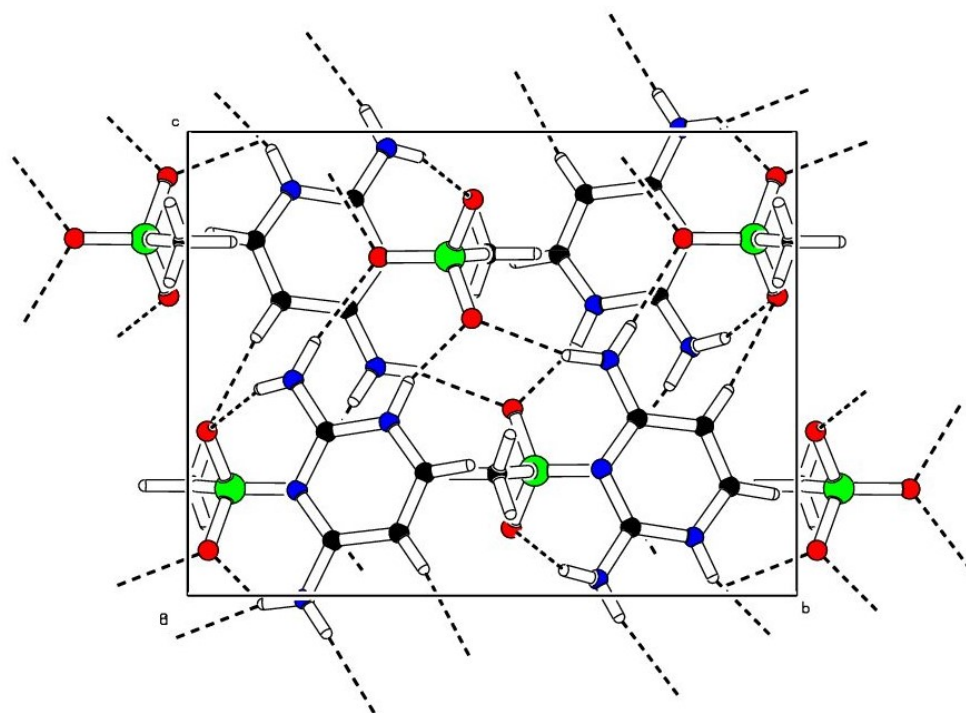
Methylsulfonát 2,4-diaminopyrimidinia (**24apym-CH₃SO₃**) patří do monoklinické soustavy s prostorovou grupou $P2_1/n$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 7,7489(5)$ Å, $b = 12,3963(7)$ Å, $c = 9,6247(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,180(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 906,98(9)$ Å³, $Z = 4$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze VI a elektronické příloze EP10.

Obrázek 35 ukazuje nezávislou část struktury **24apym-CH₃SO₃** s monokationem 2,4-diaminopyridmidinia a methylsulfonylovým aniontem.



Obrázek 35: Nezávislá část **24apym-CH₃SO₃**

Ve struktuře (viz Obrázek 36) dochází k propojení kationtů se čtyřmi molekulami aniontu vodíkovými vazbami N-H...O a C-H...O. V krystalu, se nenachází vzájemné vazby mezi dvěma molekulami báze nebo dvěma molekulami kyseliny, bylo tedy úspěšně zabráněno tvorbě centrosymetrických párů molekul, ve struktuře se ale nadále objevuje inverzní symetrie. Podrobnosti diskutovaných vodíkových vazeb jsou uvedeny v Tabulce 30. Byla provedena DSC měření, na rozsahu 93-393 K se neprojevil žádný teplotní efekt.



Obrázek 36: Struktura **24apym-CH₃SO₃**, pohled ve směru osy *c*

Tabulka 30: Vodíkové vazby **24apym-CH3SO3**

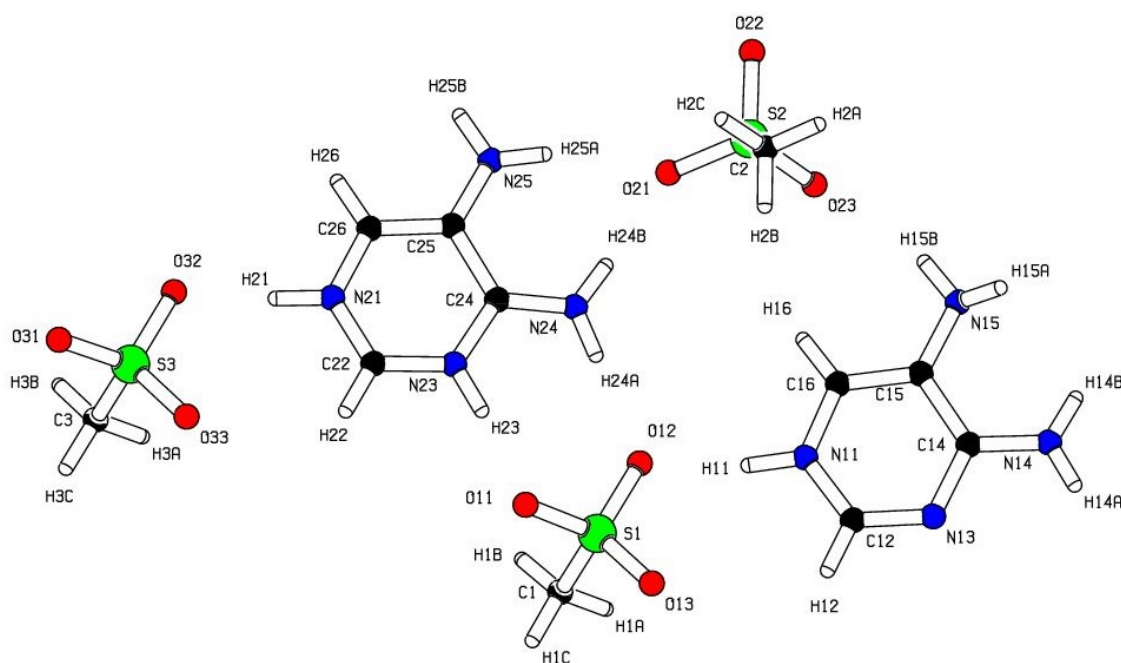
Donor–H...Akceptor	Délka D–H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D–H...A (°)
N1–H1....O1	0,91	1,84	2,708(2)	161
N4–H4A....O2	0,89	2,18	3,056(2)	168
N4–H4B....O3 ^a	0,91	2,12	2,987(2)	160
N5–H5A....O1 ^b	0,88	2,09	2,918(2)	155
N5–H5B....O2 ^c	0,88	2,11	2,968(2)	166
C5–H5....O3 ^c	0,95	2,32	3,269(2)	174

ekvivalentní pozice: (a) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; (b) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (c) $x, y, -1+z$

4.3.4 TRIS(METHYLSULFONÁT) 4,5-DIAMINOPYRIMIDINIA(1+) 4,5-DIAMINOPYRIMIDINIA(2+)

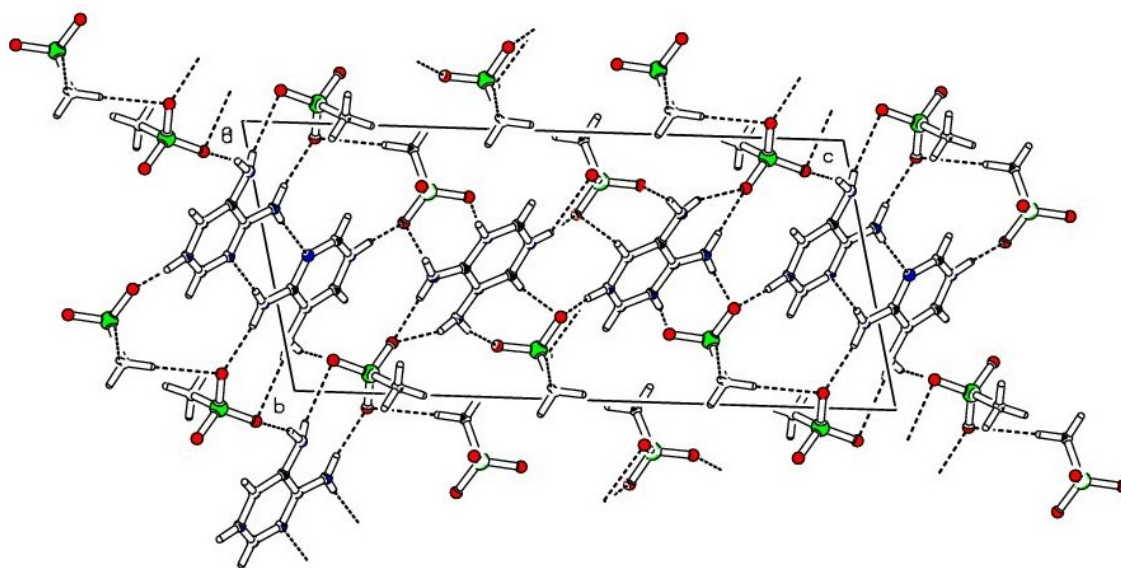
Připravená sůl tris(methylsulfonát) 4,5-diaminopyrimidinia(1+) 4,5-diaminopyrimidinia(2+) (**2apym-CH3SO3**) krystalizuje v triklinické soustavě s prostorovou grupou $P-1$. Mřížkové parametry struktury jsou následující $a = 5,3619(3)$ Å, $b = 9,7661(5)$ Å, $c = 20,854(1)$ Å, $\alpha = 77,369(2)^\circ$, $\beta = 89,369(2)^\circ$, $\gamma = 77,146(2)^\circ$, $V = 1037,9(1)$ Å³, $Z = 2$, krystalografické podrobnosti jsou uvedeny v tištěné Příloze VII a elektronické příloze EP11.

Báze se ve struktuře vyskytuje ve formě monokationtu i dikationtu jak je patrné z Obrázku 37.



Obrázek 37: Nezávislá část **45apym-CH3SO3**

V krystalu dochází k tvorbě centrosymetrických dimerů monokationů stabilizovaných vazbami N14-H14A...N13^a (viz Obrázek 38), každý monokation se dále každý váže na tři anionty vazbami N-H...O (N11-H11...O12, N14-H14B...O22^b, N15-H15A...O23^b, N15-H15B...O23). Dikationy tvoří vodíkové vazby se čtyřmi methylsulfonovými ionty pomocí vazeb N-H...O a C-H...O (C26-H26...O32^c). Anionty jsou vzájemně propojeny můstky C-H...O. Délky vodíkových vazeb uvádí Tabulka 31.



Obrázek 38: Struktura 45apym-CH₃SO₃, pohled ve směru osy a

Tabulka 31: Vodíkové vazby 45apym-CH₃SO₃

Donor-H...Akceptor	Délka D-H (Å)	Délka H...A (Å)	Délka D...A (Å)	Úhel D-H...A (°)
N11-H11...O12	0,94	1,79	2,722(2)	169
N14-H14A...N13 ^a	0,83	2,25	3,071(2)	170
N14-H14B...N15	0,85	2,55	2,825(2)	100
N14-H14B...O22 ^b	0,85	2,00	2,835(2)	166
N15-H15A...O23 ^b	0,91	2,40	3,123(2)	137
N15-H15B...O23	0,86	2,24	3,087(2)	165
N21-H21...O32	0,93	1,73	2,632(2)	163
N21-H21...O33	0,93	2,56	3,197(2)	126
N23-H23...O11	0,90	1,78	2,670(2)	174
N24-H24A...O12	0,87	1,92	2,777(2)	170
N24-H24B...O21	0,87	1,91	2,777(2)	177
N25-H25B...O31 ^c	0,89	2,13	3,000(2)	165
N25-H25A...O21	0,90	2,07	2,929(2)	159
C1-H1A...O22 ^d	0,98	2,54	3,515(2)	173
C1-H1B...O13 ^e	0,98	2,49	3,401(2)	155
C3-H3B...O33 ^e	0,98	2,40	3,335(2)	160
C26-H26...O32 ^c	0,95	2,23	3,148(2)	161

ekvivalentní pozice: (a) 3-x, 1-y, -z; (b) 1-x, 2-y, -z; (c) -1-x, 1-y, 1-z; (d) 1+x, -1+y, z; (e) -1+x, y, z

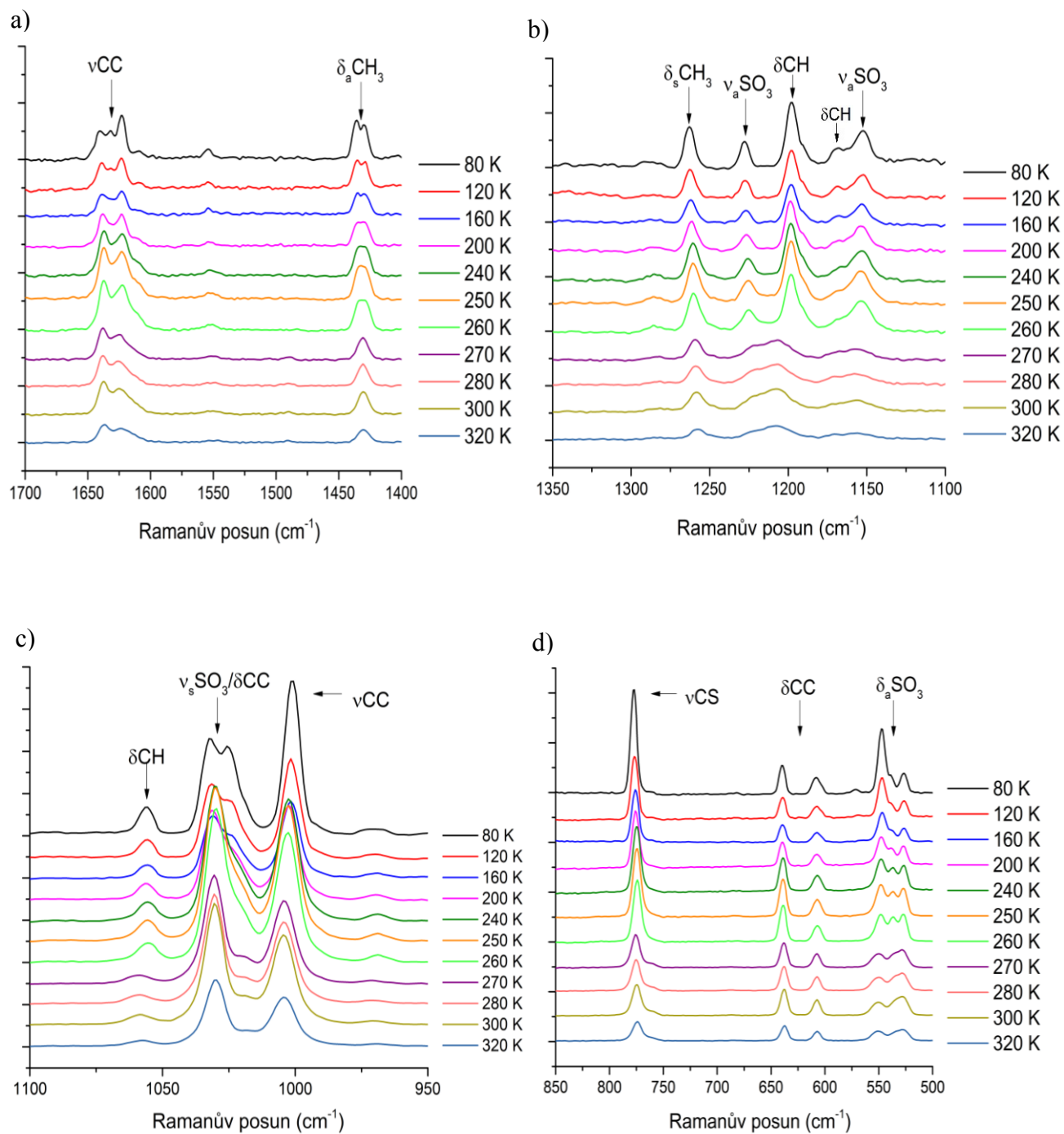
4.3.5 METHYLSULFONÁT PYRIDINIA

Publikovaná sůl methylsulfonátu pyridinia (**py-CH₃SO₃**) má za pokojové teploty necentrosymetrickou strukturu. V látce při ohřevu dochází k přechodu z centrosymetrické bodové grupy *Pbca* na necentrosymetrickou *Pna2₁* při 266 K. Přejít se projevuje zvýšením entropie a změnou orientace iontů oproti jejich původnímu uspořádání (změna order-disorder). V obou případech se tvoří páry anion-kation stabilizované vodíkovým můstkem N-H...O, při nízkých teplotách dochází k uspořádání přes střed inverze, ale za pokojové teploty jsou dimery uspořádány podél diagonální skluzné roviny (*n*) a inverzní symetrie se ztrácí. Vodíková vazba N-H...O je mnohem silnější v případě nízkoteplotní fáze. V IR spektrech se oslabení vodíkového můstku vysokoteplotní fáze projevuje posunem jeho vibračního projevu k vyšším vlnočtům. Vzhledem k provázanosti vibrací ale změna síly interakce N-H...O vede i ke změnám vibračních projevů pyridinového kruhu a methylsulfonátového aniontu. [50]

Methylsulfonát pyridinia byl připraven dle publikovaného postupu [50], identifikace a ověření čistoty získané fáze bylo provedeno srovnáním naměřeného a teoretického práškového difraktogramu. Bylo provedeno měření SHG (Ti-safírový laser, $\lambda = 800$ nm, $P = 1$ W) na setém vzorku s velikostí částic 125-150 μm , ale intenzita generovaného signálu druhé harmonické frekvence byla na hranici detekovatelnosti. Vzorek byl také značně hygroskopický, což znemožňovalo izolaci frakcí s menšími rozměry zrn.

Dále byla měřena teplotně závislá Ramanova spektra látky v rozsahu 80-320 K s krokem 10 K (měřeno při ohřevu látky z 80 K). Spektra vybraných teplot jsou uvedena na Obrázku 39, u jednotlivých pásů je vyznačeno jejich přiřazení. Ke skokové změně spekter dochází mezi teplotami 260 K a 270 K, což je v souladu s publikovanou teplotou strukturního přechodu 266 K [50]. V Ramanových spektrech lze při snižování teploty pozorovat štěpení vibračních pásů aniontu $\delta_a \text{CH}_3$ (1430 cm^{-1}) a $\delta_a \text{SO}_3$ (529 cm^{-1}), které lze vysvětlit zdvojnásobením počtu vzorcových jednotek v elementární buňce nízkoteplotní fáze. Valenční vibrace aniontu $\nu_a \text{SO}_3$ (1222 a 1155 cm^{-1}), $\nu_s \text{SO}_3$ (1029 cm^{-1}) a νCS (774 cm^{-1}) se v oblasti nízkých teplot odlišují především snížením pološířky a růstem intenzity pásů. Tento jev lze, vzhledem ke skokové změně spekter, spojit se strukturním fázovým přechodem a není důsledkem pouhého snížení teploty. V případě projevů pyrimidinového kruhu je s přechodem do nízkoteplotní fáze patrné zvýšení intenzity projevů deformačních vibrací δCH (1058 , 1170 a 1206 cm^{-1}) a jejich posun k nižším vlnočtům. Pro deformační vibrace δCC je patrný vznik ramínka (1019 cm^{-1}), které se viditelně projevuje až v nízkoteplotní fázi. Štěpení, posuny i změny intenzity spekter

u teplot v blízkosti fázového přechodu jsou v souladu s publikovanými změnami infračervených spekter [50]. Zároveň jsou na ve spektrech pozorovatelné pozvolné změny v důsledku změny teploty.



Obrázek 39: Teplotně závislá Ramanova spektra methylsulfonátu pyridinia v rozsahu (a) 1700-1400 cm^{-1} , (b) 1350-1100 cm^{-1} , (c) 1100-950 cm^{-1} , (d) 850-500 cm^{-1}

5 ZÁVĚR

Kvantově-chemickými výpočty bylo dosaženo optimalizace izolovaných nenabitých molekul, monokationtů i dikationtů 2-amino-5-nitropyrimidinu a 2-amino-4-methylpyrimidinu. Z vypočtených hodnot hyperpolarizibilit se ukázalo, že v obou případech má pro aplikace v NLO největší potenciál nenabitá molekula. V případě 2-amino-4-methylpyrimidinu byla měřena Ramanova spektra vodného roztoku, který byl postupně okyselován HCl. Na základě těchto měření bylo zjištěno, že báze se protonizuje pouze do prvního stupně a srovnáním s kvantově-chemickými výpočty vodného roztoku nenabité molekuly i monokationtu bylo potvrzeno, že způsob výpočtu je vhodný k přiřazování reálných spekter.

S 2-amino-5-nitropyrimidinem se v důsledku extrémně nízké rozpustnosti nepodařilo připravit žádné soli ani adukty. Od 2-amino-4-methylpyrimidinu bylo připraveno a charakterizováno pomocí rentgenové difrakce a vibrační spektroskopie sedm solí a aduktů 2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina boritá (1/1), dusičnan 2-amino-4-methylpyrimidinia, dihydrogenfosforečnan 2-amino-4-methylpyrimidinia, monohydrát chloristanu 2-amino-4-methylpyrimidinia - 2-amino-4-methylpyrimidinu (1/1), 2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina jantarová (1/1), monohydrát hydrogenoxalátu 2-amino-4-methylpyrimidinia a 2-amino-4-methylpyrimidin - kyselina glutarová (1/1).

V případě studia nových látek s kyselinou methyلسulfonovou byly připraveny čtyři nové krystalické soli, a to methyلسulfonát 2-aminopyrimidinia, bis(methyلسulfonát) 2-aminopyrimidinia(2+), methyلسulfonát 2,4-diaminopyrimidinia a tris(methyلسulfonát) 4,5-diaminopyrimidinia(1+) 4,5-diaminopyrimidinia(2+), jejichž struktura byla stanovena rentgenovou difrakcí na monokrystalu.

Jako součást studia solí kyseliny methyلسulfonové byla navíc rozšířena charakterizace strukturního fázového přechodu methyلسulfonátu pyrimidinia Ramanovou spektroskopií a bylo

provedeno měřením SHG vysokoteplotní fáze. Detekovaný signál druhé harmonické frekvence byl na hranici měřitelnosti, proto látka nemá potenciál pro využití v nelineární optice.

U devíti z jedenácti měřených struktur bylo úspěšně zabráněno v tvorbě centrosymetricky uspořádaných párů molekul báze, ale bohužel žádná látka ze zkoumaných systémů nekystalizovala v necentrosymetrické prostorové grupě, která je nezbytnou podmínkou pro využití NLO vlastností druhého řádu.

V případě krystalů **2a4mpym** s kyselinou trihydrogenboritou, dusičnou a methylsulfonátů 2-aminopyrimidinia i 2,4-diaminopyrimidinia byla provedena charakterizace látek pomocí DSC, ale v měřeném teplotním rozsahu (od 93 K po teplotu tání zkoumaných látek) nebyly nalezeny žádné teplotní efekty. Ostatní soli budou předmětem dalšího studia.

6 LITERATURA

- [1] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, 2nd ed.; Academic press, 2003.
- [2] Matulková, I.; Němec, I.; Němec, P. Materiály pro generování druhé harmonické frekvence. *Československý Časopis pro Fyziku*, **2011** 61 (2) 76-84.
- [3] Garmire, E. Nonlinear optics in daily life. *Optics Express*, **2013**, 21 (25), 30532-30544.
- [4] Fussell, A. L.; Isomäki, A.; Strachan, C. J. Nonlinear Optical Imaging – Introduction and Pharmaceutical Applications. *American Pharmaceutical Review* **2013**.
- [5] Clark, A. S.; Helt, L. G.; Collins, M. J.; Xiong, Ch.; Srinivasa, K.; Eggleton, B. J.; Steel, M. J.; All-Optical Signal Processing. *Springer Series in Optical Sciences, vol 194*; Springer, 2015; Chapter Nonlinear Optics for Photonic Quantum Networks, 355-421.
- [6] Bautista, G.; Kakko, J. P.; Dhaka, V.; Zang, X.; Karvonen, L.; Jiang, H.; Kaupinen, E.; Lipsanen, H.; Kauranen, M. Nonlinear microscopy using cylindrical vector beams: applications to three-dimensional imaging of nanostructures. *Optics Express* **2017**, 25 (11), 12463–12468.
- [7] Basic Nonlinear Optics. University of Pécs web site. http://www.physics.ttk.pte.hu/files/TAMOP/FJ_Nonlinear_Optics/3_the_nonlinear_polarization.html (accessed March 05, 2018).
- [8] (Ed.)Träger, F. *Springer Handbook of Lasers and Optics*; Springer, 2007.
- [9] Chen, C.; Li, R.; Wu, Y. *Journal of crystal growth* **1990**, 99, 790-798.
- [10] Bourezzou, M.; Maillard, A.; Maillard, R.; Villeval, P.; Aka, G.; Lejay, J.; Loiseau, P.; Rytz, D. Crystal defects revealed by Schlieren photography and chemical etching in nonlinear single crystal LYSB. *Optical Materials Express* **2011**, 1 (8), 1569–1576.
- [11] Zhao, S.; Gong, P.; Luo, S.; Liu, S.; Li, L.; Asghar, M. A.; Khan, T.; Hong, M.; Lin, Z.; Luo, J. Beryllium-Free Rb3Al3B3O10F with Reinforced Interlayer Bonding as a Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 136 (6), 2207–2210.
- [12] Bhuvanewari, G.; Prasad, G. L.; Prabhavathi, N. Synthesis, growth and characterization of organic crystal triphenylmethane p-nitroaniline: a nonlinear optical crystal. *Materials Science Poland* **2017**, 35 (3), 667–672.

- [13] Puccetti, G.; Perigaud, A.; Badan, J.; Ledoux, I.; Zyss, J. 5-Nitrouracil: a transparent and efficient nonlinear organic crystal. *Journal of the Optical Society of America B* **1933**, *10* (4), 733–744.
- [14] Maheswari, J. U.; Krishnan, C.; Kalyanaraman, S.; Selvarajan, P. Growth and characterization of an organic nonlinear optical material—lauric acid crystal. *Materials Research Express* **2016**, *3* (10).
- [15] Vedyappan, S.; Vijayan, M.; Muthu, S. P.; Perumal, R.; Ambalpushpam, M. B. D. S. Crystal growth and characterization of an efficient semi-organic nonlinear optical (NLO) donor- π -Akceptor single crystal: 2-amino-5-nitropyridinium nitrate (2A5NPN) grown by slow evaporation solution technique (SEST). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, *29* (3), 2091–2109.
- [16] Meera, K.; Muralidharan, R.; Dhanasekaran, R.; Manyum, P.; Ramasamy, P. Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterisation. *Journal of Crystal Growth* **2004**, *263* (1-4), 510–516.
- [17] Eimerl, D.; Velsko, S.; Davis, L.; Wang, F.; Loiacono, G.; Kennedy, G. Deuterated L-arginine phosphate: a new efficient nonlinear crystal. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1989**, *25* (2), 179–193.
- [18] Sathya, P.; Vidyalaksmi, Y.; Pugazhendhi, S.; Gopalakrishnan, R. Benzotriazole p-hydroxybenzoic acid: physicochemical and biological evaluation of an organic cocystal. *Materials Research Inovations* **2017**, *21* (3), 182–188.
- [19] Matulková, I.; Němec, I.; Císařová, I.; Němec, P.; Mička, Z. Inorganic salts of biguanide – Searching for new materials for second harmonic generation. *Journal of Molecular Structure* **2008**, *886* (1-3), 103–120.
- [20] Matulková, I.; Němec, I.; Císařová, I.; Němec, P.; Mička, Z. Novel material for second harmonic generation: 3-Amino-1,2,4-triazolinium(1+) hydrogen l-tartrate. *Journal of Molecular Structure* **2007**, *834-836* (3), 328–335.
- [21] Matulková, I.; Mathauserová, J.; Císařová, I.; Němec, I.; Fábry, J. The study of crystal structures and vibrational spectra of inorganic salts of 2,4-diaminopyrimidine. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1103*, 82–93.
- [22] Arivazhagan, M.; Subhasini, V. P. Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine. *Spectrochimica Acta, Part A* **2012**, *91*, 402–410.
- [23] Subramanian, M. K.; Brundha, D. Density functional theory study of Fourier transform Infrared and Raman spectra of 2-amino-5-nitropyrimidine. *Elixir Chemical Physics Letters* **2014**, *71*, 24862–24868.

- [24] Mohan, S.; Payami, F.; Laser Raman spectroscopic studies on 2-amino-4-methylpyrimidine. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1987**, 813.
- [25] Aakeröy, C. B.; Nieuwenhuyzen, M.; Price, S. L. Three Polymorphs of 2-Amino-5-nitropyrimidine: Experimental Structures and Theoretical Predictions. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 8986–8993.
- [26] Yingxu, X.; Cheng, Y. Nonlinear optical properties of Λ -shaped nitropyrimidine derivatives and its polymeric films. *Chinese Journal of Polymer Science* **1996**, 14 (4), 362–367.
- [27] van Albada, G. A.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. A unique Cu(II) bis(chlorido)-bridged linear chain compound with 2-amino-5-nitropyrimidine as a bifunctional axial ligand: Synthesis, characterization, crystal structure and hydrogen-bonding system. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 3373–3376.
- [28] Michaels, R. M.; Strube, R. E. Antitrichomonal agents 5-nitrothiazoles, 5-nitropyridines and 5-nitropyrimidines. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **1961**, 13 (1), 601–610.
- [29] Parker, R. P.; Vartanian, R. D. Compounds for control of enterohepatitis in animals. Patent US 2631963, March 17, 1953.
- [30] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallographica* **2016**, B72, 171-179.
- [31] Singhal, S. K.; Singh, Ch.; Shrivastava, P. K.; Arora, V. P. Vibrational spectra and thermodynamics of biomolecule: 2-amino-4-methylpyrimidine. *Asian Journal of Physics* **2000**, 9 (2).
- [32] Mahapatra, A. K.; Sahoo, P.; Goswami, S.; Fun, H. K. 2-Amino-4-methylpyrimidine: A simple supramolecular scaffold for carboxylic acid complexes both in solid and solution states. *Journal of Luminescence* **2011**, 131, 59–68.
- [33] Thakur, T. S.; Desiraju, G. R. Crystal Structure Prediction of a Co-Crystal Using a Supramolecular Synthon Approach: 2-Methylbenzoic Acid-2-Amino-4-methylpyrimidine. *Crystal Growth and Design* **2008**, 8 (11), 4031–4044.
- [34] Aakeröy, Ch. B.; Beffert, K.; Desper, J.; Elisabeth, E. Hydrogen-Bond Directed Structural Selectivity in Asymmetric Heterocyclic Cations. *Crystal Growth and Design* **2003**, 3 (5), 837–846.
- [35] Thomas, S. P.; Sunkari, J. 2-Amino-4-methylpyrimidinium dihydrogen phosphate. *Acta Crystallographica* **2013**, E69, o259.

- [36] Mishra, L. K.; Bhushan, H. Mixed ligand cobalt(III) complexes obtained by substitution in dinitrobis(acetylacetonato)cobaltate(III) by sulfur and nitrogen donors. *Indian Journal of Chemistry - Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* **1981**, *20A* (4), 415–417.
- [37] Klai, K.; Kaabi, K.; Kaminsky, W.; Jelsch, Ch.; Lefebvre, F.; Nasr, Ch. B. A Hirshfeld surface analysis, crystal structure and physicochemical studies of a new Cd(II) complex with the 2-amino-4-methylpyrimidine ligand. *Journal of Molecular Structure* **2017**, *1128*, 378–384.
- [38] Sun, D.; Zang, N.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. Series of Ag(I) Coordination Complexes Derived from Aminopyrimidyl Ligands and Dicarboxylates: Syntheses, Crystal Structures, and Properties. *Crystal Growth and Design* **2010**, *10*, 3699–3709.
- [39] Kokunov, Y. V.; Gorbunova, Y. E.; Kovalev, V. V.; Kozyukhin, S. A. Coordination Compounds of Cobalt(II) and Cadmium(II) with 2Amino4Methylpyrimidine: Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *58* (10), 1326–1331.
- [40] Kokunov, Y. V.; Gorbunova, Y. E.; Kovalev, V. V.; Kozyukhin, S. A. Silver Complexes with 2Amino4Methylpyrimidine: Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties. *Russian Journal of Coordinational Chemistry* **2013**, *39* (8), 565–570.
- [41] Lorenz, H.; Tennigkeit, J.; Kufner, F. Hair-dyeing compositions containing aniline and aminopyrimidine developers. Patent DE 4400757, July 20, 1995.
- [42] Eiji, Y.; Nobuhiko, S. Heat-resistant cellulose insulators. Patent JP 44010002, May 10, 1969.
- [43] Junhua, T.; Baichao, M. Method for preparation of isopropyl (4R-cis)-6-chloromethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4-acetate. Patent CN 105132477, Dec 09, 2015.
- [44] Qiang, Z.; Xiaoyan, C.; Haitao, Y.; Min, Y.; Qiong, X.; Cunfang, L.; Chuanqing, R. A method for preparing 2,3,6,7,10,11-hexa-substituted ether-like benzophenanthrene derivative. Patent CN 104591980, May 06, 2015.
- [45] Jianming, Z. Process for electroplating lead-tin-copper alloy. Patent CN 105040053, Nov 11, 2015.
- [46] Chunhua, L. Vanadium battery electrolyte and preparation method thereof. Patent A CN 106876768, June 20, 2017.
- [47] Bowei, Y. Descaling agent for water dispenser. Patent CN 105481112, April 13, 2016.

- [48] Stewart, K. R. High melting point stilbazolium salts. Patent US 5292888, March 08, 1994.
- [49] Petrosyan, A. M.; Ghazaryan, V. V.; Giester, G.; Fleck, M. Sulfamates and methanesulfonates of l-arginine and l-histidine. *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1163*, 114–127.
- [50] Jesariw, D.; Ilczyszyn, M. M. Crystal structure, phase transition, and disorder in pyridinium methanesulfonate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2017**, *104*, 304–314.
- [51] Gaussian, Inc. *Gaussian 09*, Wallingford CT, 2009.
- [52] Bruker Instrument Service2, SAINT, 2013.
- [53] Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica* **2008**, *A64*, 112–122.
- [54] Spek, A.L. *Acta Crystallographica* **2009**, *D65*, 148-155.
- [55] Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori G.; Spagna, R. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 115-119.
- [56] Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G. The HighScore suite, *Powder Diffraction*, **2014**, *29* (S2) S13-S18.
- [57] Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures, *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41*, 466-470.
- [58] Sundararajan, K.; Ramanathan, N.; Kar, B. P.; Viswanathan, K. S. Hydrogen bonded complexes of acetylene and boric acid: Amatrix isolation infrared and ab initio study. *Journal of Molecular Structure* **2011**, *911*, 35–41.
- [59] Lautié, A.; Froment, F.; Novak, A. Relationship between NH stretching frequencies and N...O distances of crystals containing NH...O hydrogen bonds. *Spectroscopy Letters* **1876**, *9* (5), 289–299.
- [60] Novak, A. Hydrogen bonding in solids. Corelation of spectroscopic and crystallographic data. *Structure and Bonding* **1974**, *18*, 117–216.
- [61] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2009.
- [62] Kloda, M. Nové krystalické materiály pro nelineární optiku - příprava a studium. Bakalářská práce, Univerzita Karlova, 2012.

- [63] Matulková, I.; Mathauserová, J.; Císařová, I.; Němec, I.; Fábry, J. The study of crystal structures and vibrational spectra of inorganic salts of 2,4-diaminopyrimidine. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1103*, 82.
- [64] Matulková, I.; Fábry, J.; Němec, I.; Císařová, I.; Vaněk, P. Migrating hydrogen in 2,4,6-triaminopyrimidinium(1+)_x hydrogen trioxofluorophosphate(-)_x monohydrate/2,4,6-triaminopyrimidinium(2+)_{1-x} trioxofluorophosphate(2-)_{1-x} monohydrate (0.0 < x < 0.73) with changing temperature. *Acta Crystallographica* **2017**, *B73*, 1114–1124.
- [65] Matulková, I.; Andreoni, R.; Císařová, I.; Němec, I.; Fábry, J. Crystallographic aspects of hydrated salts of 4,6-diaminopyrimidine with the first five dicarboxylic acids. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2017**, *232* (6), 471–484.

7 PŘÍLOHY

7.1 VAZEBNÉ DÉLKY A ÚHLY ZÍSKANÉ OPTIMALIZACÍ IZOLOVALÉ MOLEKULY

Příloha I: Vazebné délky a úhly získané optimalizací izolované molekuly 2a4mpym programem Gaussian09W

Vazba	Délka (Å)	Úhel	Hodnota (°)
C2 – N3	1,343	N3 – C2 – N1	126,437
C2 – N1	1,346	N3 – C2 – N4	116,852
C2 – N4	1,365	N1 – C2 – N4	116,700
N3 – C4	1,337	C2 – N3 – C4	117,034
C4 – C5	1,398	N3 – C4 – C5	121,170
C4 – C7	1,502	N3 – C4 – C7	116,610
C5 – C6	1,391	C5 – C4 – C7	122,220
C5 – H5	1,082	C4 – C5 – C6	116,741
C6 – N1	1,330	C4 – C5 – H5	121,787
C6 – H6	1,087	C6 – C5 – H5	121,471
N4 – H4A	1,006	C5 – C6 – N1	123,190
N4 – H4B	1,006	C5 – C6 – H6	120,770
C7 – H7A	1,093	N1 – C6 – H6	116,040
C7 – H7B	1,091	C2 – N1 – C6	115,423
C7 – H7C	1,093	C2 – N4 – H4A	117,863
		C2 – N4 – H4B	117,776
		H4A – N4 – H4B	119,095
		C4 – C7 – H7A	109,954
		C4 – C7 – H7B	111,769
		C4 – C7 – H7C	109,975
		H7A – C7 – H7B	108,957
		H7A – C7 – H7C	107,088
		H7B – C7 – H7C	108,975

Příloha II: Vazebné délky a úhly získané optimalizací izolovaného monokationtu **2a4mpym** (protonizovaného na dusíku proti metylové skupině) programem Gaussian09W

Vazba	Délka (Å)	Úhel	Hodnota (°)
C2 – N3	1,3346	N3 – C2 – N1	121,1471
C2 – N1	1,3657	N3 – C2 – N4	118,8785
C2 – N4	1,3344	N1 – C2 – N4	119,9744
N3 – C4	1,3281	C2 – N3 – C4	119,598
C4 – C5	1,4254	N3 – C4 – C5	121,3614
C4 – C7	1,4914	N3 – C4 – C7	117,9121
C5 – C6	1,3585	C5 – C4 – C7	120,7252
C5 – H5	1,0808	C4 – C5 – C6	117,8886
C6 – N1	1,3674	C4 – C5 – H5	121,4308
C6 – H6	1,0819	C6 – C5 – H5	120,6806
N1 – H1	1,0136	C5 – C6 – N1	119,3781
N4 – H4A	1,0104	C5 – C6 – H6	124,4513
N4 – H4B	1,0082	N1 – C6 – H6	116,1706
C7 – H7A	1,0959	C2 – N1 – C6	120,6267
C7 – H7B	1,0937	C2 – N1 – H1	120,4314
C7 – H7C	1,0877	C6 – N1 – H1	118,9418
		C2 – N4 – H4A	117,5388
		C2 – N4 – H4B	123,9308
		H4A – N4 – H4B	118,5304
		C4 – C7 – H7A	109,5784
		C4 – C7 – H7B	110,5531
		C4 – C7 – H7C	110,7846
		H7A – C7 – H7B	106,8166
		H7A – C7 – H7C	109,0385
		H7B – C7 – H7C	109,9753

7.2 KRYSTALOGRAFICKÁ DATA

Příloha III: Základní krystalografická data struktur 2a4mpym-H3BO3, 2a4mpym-NO3 a 2a4mpym-H2PO4

Identifikační kód	2a4mpym-H3BO3	2a4mpym-NO3	2a4mpym-H2PO4
Empirický vzorec	C ₅ H ₁₀ B N ₃ O ₃	C ₅ H ₈ N ₄ O ₃	C ₅ H ₁₀ N ₃ O ₄ P
Molekulová hmotnost	170,97	172,15	207,13
Teplota měření (K)	120(2)	120(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	10,4314(4)	5,5534(8)	6,1493(5)
<i>b</i> (Å)	12,5223(5)	7,149(1)	7,4416(6)
<i>c</i> (Å)	13,0658(6)	9,669(1)	9,8989(9)
α (°)	90	98,411(5)	100,007(3)
β (°)	102,179(1)	93,653(5)	99,749(3)
γ (°)	90	96,163(5)	102,441(3)
Objem buňky (Å ³)	1668,3(1)	376,33(9)	425,43(6)
<i>Z</i>	8	2	2
Vypočtená hustota (g/cm ³)	1,361	1,519	1,617
Krystalografická soustava	monoklinická	triklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>C2/c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Absorpční koeficient (mm ⁻¹)	0,109	0,127	0,311
<i>F</i> (000)	720	180	216
Velikost krystalu (mm)	0,49 × 0,29 × 0,23	0,76 × 0,33 × 0,19	0,969 × 0,284 × 0,192
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100, MoK α 0,71073 Å		
Pokrytí nezávislých difrakcí	99,4 %	99,7 %	99,3 %
Rozsah <i>h, k, l</i>	-13 → 13, -16 → 16, -16 → 16	-7 → 7, -9 → 8, -12 → 12	-7 → 7, -9 → 9, -8 → 12
Rozsah θ (°)	2,58 – 27,50	2,90 – 27,50	2,87 – 27,50
Změřené difrakce/nezávislé	16451/1917	6204/1719	4659/1938
(<i>R</i> _{int})	0,0121	0,0235	0,0433
Počet pozorovaných difrakcí	1828	1522	1605
Kritérium pro pozorovatelnost difrakce	$I > 2/\sigma(I)$		
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Počet upřesňovaných parametrů	139	118	119
<i>R, wR</i> [$I > 2\sigma(I)$]	0,0406; 0,1092	0,0360; 0,0990	0,0412; 0,1137
<i>R, wR</i> (všechna data)	0,0421; 0,1104	0,0414; 0,1027	0,0524; 0,1183
Hodnota <i>S</i>	1,092	1,070	1,144
Maximum a minimum mapy e.Å ⁻³	0,324; -0,300	0,252; -0,295	0,369; -0,420
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
	<i>a</i> = 0,0534	<i>a</i> = 0,0473	<i>a</i> = 0,0510
	<i>b</i> = 1,5569	<i>b</i> = 0,1782	<i>b</i> = 0,3056
Použité programy	SAINT, PLATON, SHELXL		

Příloha IV: Základní krystalografická data struktury (2a4mpym)2-ClO4

Identifikační kód	(2a4mpym)2-ClO4
Empirický vzorec	C ₁₀ H ₁₇ Cl N ₆ O ₅
Molekulová hmotnost	336,74
Teplota měření (K)	120(2)
<i>a</i> (Å)	10,743(1)
<i>b</i> (Å)	8,1637(8)
<i>c</i> (Å)	17,494(2)
α (°)	90
β (°)	103,619(4)
γ (°)	90
Objem buňky (Å ³)	1491,1(3)
<i>Z</i>	4
Vypočtená hustota (g/cm ³)	1,500
Krystalografická soustava	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Absorpční koeficient (mm ⁻¹)	0,291
<i>F</i> (000)	704
Velikost krystalu (mm)	0,35 × 0,17 × 0,11
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100, MoK α 0,71073 Å
Pokrytí nezávislých difrakcí	99,4 %
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 → 13, 0 → 10, 0 → 22
Rozsah θ (°)	2,40 – 27,49
Změřené difrakce/nezávislé	3405/3405
(<i>R</i> _{int})	0,0286
Počet pozorovaných difrakcí	3019
Kritérium pro pozorovatelnost difrakce	$I > 2/\sigma(I)$
Korekce na absorpci	multi-scan
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Počet upřesňovaných parametrů	202
<i>R</i> , <i>wR</i> [$I > 2\sigma(I)$]	0,0347; 0,0850
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0435; 0,0886
Hodnota <i>S</i>	1,088
Maximum a minimum mapy e.Å ⁻³	0,353; -0,394
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $a = 0,0386$ $b = 0,9208$
Použité programy	SAINT, PLATON, SHELXL

Příloha V: Základní krystalografická data struktur 2a4mpym-H2suc, 2a4mpym-Hox a 2a4mpym-H2glu

Identifikační kód	2a4mpym-H2suc	2a4mpym-Hox	2a4mpym-H2glu
Empirický vzorec	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₅	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₄
Molekulová hmotnost	227,22	217,19	241,25
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	5,0905(3)	6,356(3)	5,3211(5)
<i>b</i> (Å)	13,7226(6)	7,200(4)	9,3286(9)
<i>c</i> (Å)	15,7908(8)	11,637(6)	12,014(1)
α (°)	90	82,63(2)	103,174(5)
β (°)	98,677(2)	74,42(2)	98,447(5)
γ (°)	90	67,91 (2)	90,810(5)
Objem buňky (Å ³)	1090,4(1)	475,1(4)	573,7(1)
<i>Z</i>	4	2	2
Vypočtená hustota (g/cm ³)	1,384	1,518	1,397
Krystalografická soustava	monoklinická	triklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Absorpční koeficient (mm ⁻¹)	0,110	0,130	0,109
<i>F</i> (000)	480	228	256
Velikost krystalu (mm)	0,35 × 0,25 × 0,20	0,87 × 0,58 × 0,17	0,84 × 0,29 × 0,16
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100, MoK α 0,71073 Å		
Pokrytí nezávislých difrakcí	99,4 %	99,0 %	99,5 %
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-5 → 6, -12 → 17, -20 → 18	-8 → 6, -9 → 9, -14 → 15	-6 → 6, -11 → 12, -15 → 15
Rozsah θ (°)	1,98 – 27,49	1,82 – 27,50	1,76 – 27,52
Změřené difrakce/nezávislé	7554/2502	8128/2163	11346/2613
(<i>R</i> _{int})	0,0382	0,0653	0,0507
Počet pozorovaných difrakcí	1847	1667	1748
Kritérium pro pozorovatelnost difrakce	$I > 2/\sigma(I)$		
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Počet upřesňovaných parametrů	139	118	155
<i>R</i> , <i>wR</i> [$I > 2\sigma(I)$]	0,0397; 0,0909	0,0906; 0,2938	0,0443; 0,0985
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0610; 0,1009	0,1070; 0,3007	0,0802; 0,1225
Hodnota <i>S</i>	1,054	1,199	1,083
Maximum a minimum mapy e.Å ⁻³	0,193; -0,215	0,477; -0,550	0,264; -0,292
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
	<i>a</i> = 0,0446	<i>a</i> = 0,1247	<i>a</i> = 0,0507
	<i>b</i> = 0,1644	<i>b</i> = 1,5603	<i>b</i> = 0,1805
Použité programy	SAINT, PLATON, SHELXL		

Identifikační kód	2apym-MeSO ₃	2apym-(CH ₃ SO ₃) ₂	24apym-MeSO ₃
Empirický vzorec	C ₅ H ₉ N ₃ O ₃ S	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₆ S ₂	C ₅ H _{7,5} N _{1,5} O ₂
Molekulová hmotnost	191,21	287,31	
Teplota měření (K)	120(2)	120(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	5,8817(3)	9,5902(7)	7,7489(5)
<i>b</i> (Å)	11,0063(6)	15,181(1)	12,3963(7)
<i>c</i> (Å)	12,9746(7)	7,9954(5)	9,6247(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	95,842(2)	104,778(2)	101,180(2)
γ (°)	90	90	90
Objem buňky (Å ³)	835,56(8)	1125,5(1)	906,98(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Vypočtená hustota (g/cm ³)	1,520	1,696	1,510
Krystalografická soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Absorpční koeficient (mm ⁻¹)	0,360	0,496	0,304
<i>F</i> (000)	400	600	432
Velikost krystalu (mm)	0,36 × 0,24 × 0,14	0,43 × 0,33 × 0,20	0,51 × 0,39 × 0,22
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100, MoK α 0,71073 Å		
Pokrytí nezávislých difrakcí	99,8%	99,3 %	98,4 %
Rozsah <i>h, k, l</i>	-7 → 7, -14 → 14, -16 → 16	-12 → 12, -19 → 19, -10 → 9	-9 → 9, -15 → 15, -11 → 12
Rozsah θ (°)	2,43 – 27,50	2,57 – 27,50	2,71 – 27,00
Změřené difrakce/nezávislé	24583/1913	25962/2576	10595/1945
(<i>R</i> _{int})	0,0209	0,0121	0,0266
Počet pozorovaných difrakcí	1817	2490	1671
Kritérium pro pozorovatelnost difrakce	$I > 2/\sigma(I)$		
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Počet upřesňovaných parametrů	110	156	119
<i>R, wR</i> [$I > 2\sigma(I)$]	0,0268; 0,0727	0,0243; 0,0663	0,0309; 0,0720
<i>R, wR</i> (všechna data)	0,0278; 0,0732	0,0252; 0,0669	0,0397; 0,0758
Hodnota <i>S</i>	1,053	1,089	1,070
Maximum a minimum mapy e.Å ⁻³	0,375; -0,530	0,477; -0,550	0,238; -0,401
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
	<i>a</i> = 0,0329	<i>a</i> = 0,0298	<i>a</i> = 0,0278
	<i>b</i> = 0,5540	<i>b</i> = 0,7986	<i>b</i> = 0,6104
Použité programy	SAINT, PLATON, SHELXL		

Identifikační kód	45apym-CH3SO3
Empirický vzorec	C ₁₁ H ₂₄ N ₈ O ₉ S ₃
Molekulová hmotnost	508,56
Teplota měření (K)	120(2)
<i>a</i> (Å)	5,3619(3)
<i>b</i> (Å)	9,7661(5)
<i>c</i> (Å)	20,854(1)
α (°)	77,369(2)
β (°)	89,524(2)
γ (°)	77,146(2)
Objem buňky (Å ³)	1037,9(1)
<i>Z</i>	2
Vypočtená hustota (g/cm ³)	1,627
Krystalografická soustava	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> -1
Absorpční koeficient (mm ⁻¹)	0,421
<i>F</i> (000)	532
Velikost krystalu (mm)	0,53 × 0,25 × 0,20
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100, MoK α 0,71073 Å
Pokrytí nezávislých difrakcí	99,4 %
Rozsah <i>h, k, l</i>	-6 → 6, -12 → 10, -27 → 27
Rozsah θ (°)	2,20 – 27,50
Změřené difrakce/nezávislé	21747/4729
(<i>R</i> _{int})	0,0142
Počet pozorovaných difrakcí	4461
Kritérium pro pozorovatelnost difrakce	$I > 2/\sigma(I)$
Korekce na absorpci	multi-scan
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Počet upřesňovaných parametrů	283
<i>R, wR</i> [$I > 2\sigma(I)$]	0,0276; 0,0745
<i>R, wR</i> (všechna data)	0,0293; 0,0756
Hodnota <i>S</i>	1,047
Maximum a minimum mapy e.Å ⁻³	0,499; -0,541
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $a = 0,0376$ $b = 0,7353$
Použité programy	SAINT, PLATON, SHELXL