

# Univerzita Karlova Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Anorganická chemie



Mgr. Matouš Kloda

**Příprava a studium nových krystalických materiálů pro  
nelineární optiku odvozených od dusíkatých heterocyklů**

**Preparation and study of novel crystalline materials for nonlinear  
optics based on nitrogen-containing heterocycles**

Disertační práce

Školitel: Prof. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Irena Matulková, Ph.D.

Praha, 2019

Prohlašuji, že jsem práci vypracoval samostatně a veškeré použité zdroje a literaturu jsem řádně citoval. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo obdobného druhu vysokoškolské kvalifikace.

V Praze 8. července 2019

Matouš Kloda

Tato práce byla vypracována na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy pod vedením školitele Prof. RNDr. Ivana Němce, Ph.D. a konzultantky RNDr. Ireny Matulkové, Ph.D. v letech 2014 – 2019. Práce byla finančně podporována ze zdrojů CUCAM Centre of Excellence (OP VVV “Excellent Research Teams” projekt CZ.02.1.01/0.0/0.0/15\_003/0000417) a programu výzkumných center Univerzity Karlovy UNCE/SCI/014.

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému školiteli Prof. RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. a konzultantce RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D. za vedení v průběhu studia a při vypracovávání disertační práce. Poděkování také patří Mgr. Michaele Fridrichové, Ph.D. za podnětné připomínky v průběhu vypracovávání práce.

Děkuji RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za měření a vyřešení krystalových struktur a za osvětlení všech nejasností týkajících se krystalografických částí práce.

Děkuji Prof. RNDr. Petru Němcovi, Ph.D. za umožnění optických měření polykrystalických vzorků.

Rád bych poděkoval Prof. Dr. Ladislavu Bohatému za pěstování objemových monokrystalů a veškerou snahu o jejich charakterizaci navzdory všem komplikacím.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a především partnerce Václavě Pokorné za trpělivost a podporu v průběhu celého studia a hlavně v době vypracovávání disertační práce.

# Obsah

1. Úvod.....	3
1.1 Nelineární optika .....	3
1.2 Krystalické materiály v NLO .....	7
1.3 Krystalové inženýrství.....	8
1.4 Vybrané molekuly – nositelé NLO vlastností .....	9
Molekula 2-aminopyrimidinu .....	9
Molekula 4-aminopyrimidinu .....	11
Molekula 5-aminopyrimidinu .....	11
Molekula 3-amino-1,2,4-triazinu .....	11
Molekula 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu .....	11
1.5 Cíle práce.....	12
2. Experimentální část.....	13
2.1 Seznam použitých chemikálií.....	13
2.1 Kvantově-chemické výpočty .....	13
2.2 Příprava krystalických materiálů .....	14
2.3 Metody charakterizace připravených sloučenin .....	14
2.3.1 RTG strukturní analýza.....	14
2.3.2 Vibrační spektroskopie .....	15
2.3.3 Měření SHG.....	15
3. Výsledky a diskuze.....	16
3.1 Sloučeniny odvozené od 2-aminopyrimidinu .....	16
3.2 Sloučeniny odvozené od 4-aminopyrimidinu .....	16
3.2.1 Soli 4-aminopyrimidinia a adukty 4-aminopyrimidinu .....	17
3.2.1.1 Kvantově-chemické výpočty.....	17
3.2.1.2 RTG strukturní analýza .....	20
3.2.1.3 Vibrační spektroskopie.....	33
3.3 Sloučeniny odvozené od 5-aminopyrimidinu .....	50
3.3.1 Adukty 5-aminopyrimidinu .....	50
3.3.1.1 Kvantově-chemické výpočty.....	50
3.3.1.2 RTG strukturní analýza .....	52
3.3.1.2 Vibrační spektroskopie.....	53

3.4 Sloučeniny odvozené od 3-amino-1,2,4-triazinu.....	56
3.4.1 Produkty adičních reakcí 3-amino-1,2,4-triazinu .....	58
3.4.1.1 Kvantově-chemické výpočty.....	58
3.4.1.2 RTG strukturní analýza .....	60
3.4.1.3 Vibrační spektroskopie.....	63
3.5 Sloučeniny odvozené od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu.....	65
3.5.1 Soli 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia a adukty 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu .....	66
3.5.1.1 Kvantově-chemické výpočty.....	66
3.5.1.2 RTG strukturní analýza .....	69
3.5.1.3 Vibrační spektroskopie.....	74
3.5.2 Produkt adice kyseliny malonové na 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin .....	83
3.5.2.1 Kvantově-chemické výpočty.....	83
3.5.2.2 RTG strukturní analýza .....	86
3.5.2.3 Vibrační spektroskopie.....	87
3.5.3 Sloučeniny obsahující dimer 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu.....	88
3.5.3.1 Kvantově-chemické výpočty.....	88
3.5.3.2 RTG strukturní analýza .....	92
3.5.3.3 Vibrační spektroskopie.....	103
3.6 Generování druhé harmonické frekvence.....	112
4. Závěr.....	115
4.1. Kvantově-chemické výpočty .....	115
4.2 Připravené krystalické materiály .....	115
4.2 RTG strukturní analýza .....	116
4.3 Vibrační spektroskopie .....	117
4.4 Optická měření .....	118
Shrnutí.....	119
Literatura .....	120
Seznam konferenčních příspěvků souvisejících s předkládanou prací: .....	126
Seznam příloh:.....	126

# 1. Úvod

## 1.1 Nelineární optika

Nelineární optika (NLO) se zabývá studiem jevů vyplývajících z nelineární interakce mezi elektromagnetickým zářením a optickým prostředím. Přestože některé nelineární optické jevy, jako například lineární (Pockels) a kvadratický (Kerr) elektrooptický jev, jsou známy již od 19. století, hlavní rozvoj nelineární optiky byl umožněn až ve druhé polovině 20. století objevem laseru. Použití zdrojů koherentního záření o vysoké intenzitě umožnilo pozorování celé řady nových jevů. Tyto nelineární optické efekty pak našly uplatnění například v oblasti optické komunikace, zpracování dat, rozšíření dostupných laserových frekvencí, nebo i v biomedicínských aplikacích [1].

Při průchodu elektromagnetického záření prostředím dochází k polarizaci média. Pro nízké intenzity elektrického pole je tato polarizace lineární a oscilující dipóly tedy vyzařují záření o stejné frekvenci. Pokud je ale intenzita elektrického pole srovnatelná s elektrickým polem uvnitř atomů ( $10^6$  V/m), začínají se projevovat nelineární efekty. Pro vysoké intenzity elektrického pole je polarizace molekul  $p$  dána vztahem:

$$p = \alpha E_0 \cos \omega t + \beta E_0^2 \cos^2(\omega t) + \gamma E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (1)$$

kde  $\alpha$  je lineární polarizibilita,  $\beta$  a  $\gamma$  je první a druhá hyperpolarizibilita a  $E_0 \cos \omega t$  je aplikované oscilující elektrické pole s frekvencí  $\omega$ . V makroskopickém měřítku je pak polarizace optického média dána vztahem:

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

kde  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  a  $\chi^{(3)}$  jsou susceptibility prvního, druhého a třetího řádu. Budeme-li uvažovat pouze první dva členy rozvoje a periodicky oscilující elektrické pole, získáme pro polarizaci vztah:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) \quad (3)$$

Aplikací vztahu mezi goniometrickými funkcemi  $\cos^2 x = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2x)$  získáme tvar:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) \quad (4)$$

Člen  $\frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2$  v rovnici (4) odpovídá statické polarizaci materiálu způsobené průchodem světla (optické usměrnění) a člen  $\frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t)$  odpovídá oscilaci s frekvencí  $2\omega$ , tedy druhé harmonické frekvenci.

Při aplikaci záření o dvou různých frekvencích ( $\omega_1$  a  $\omega_2$ ) dochází obdobným způsobem ke generování součtových ( $\omega_1 + \omega_2$ ) a rozdílových ( $\omega_1 - \omega_2$ ) frekvencí. Může docházet i k opačnému procesu, kdy ze záření o frekvenci  $\omega$  vznikají záření o frekvencích  $\omega_1$  a  $\omega_2$ , kde platí, že  $\omega = \omega_1 + \omega_2$ . Mezi jevy kombinující NLO efekty druhého a třetího řádu patří například stimulovaný Ramanův rozptyl. Mezi NLO jevy třetího řádu se řadí například generování třetí harmonické frekvence a obecné případy tzv. „four-wave mixing“. Dále mezi NLO jevy třetího řádu patří například Kerrův efekt (změna indexu lomu v závislosti na intenzitě elektrického

pole) nebo tzv. „optical limiting“ (změna propustnosti materiálu v závislosti na intenzitě záření).

Pro materiály se středem symetrie musí pro opačné orientace elektrického pole platit vztah  $P(-E) = -P(E)$ . Vzhledem k tomu, že  $(-E)^2 = E^2$ , může být tato podmínka splněna pouze v případě, kdy susceptibility všech sudých řádů ( $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(4)}$ , ...) daného materiálu jsou nulové. Z toho plyne, že NLO jevy sudých řádů, jako je generování druhé harmonické frekvence, jsou pozorovatelné pouze u materiálů bez středu symetrie. Na NLO jevy lichých řádů se žádné omezení symetrie nevztahuje a tak mohou být pozorovány u centrosymetrických i amorfních materiálů.

Generování druhé harmonické frekvence (SHG, second harmonic generation) a generování součtových a rozdílových frekvencí je v současné době využíváno u laserových zdrojů. V této oblasti nacházejí využití především anorganické materiály, jako jsou například  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) [2],  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $\beta\text{-BBO}$ ) [3],  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) [4],  $\text{LiNbO}_3$  (LN) [5],  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) [6] a  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) [7] pro konverzi v rozsahu od ultrafialové po blízkou infračervenou oblast nebo řada chalkogenidů a halogenidů pro konverzi až do střední infračervené oblasti [8, 9].

NLO jevy druhého řádu také nacházejí široké uplatnění v oblasti mikroskopie a zobrazovacích technik, zejména při zobrazování biologických vzorků [10]. Nejčastěji využívané jevy v této oblasti jsou multifotonová fluorescence a SHG. V obou případech může být zobrazení založeno nejen na použití externích chromoforů, ale i na vlastnostech molekul a struktur přirozeně přítomných v tkáních. Pro multifotonovou fluorescenci jsou využívány jako externí fluorofory organická barviva [11] nebo nanočástice na bázi anorganických materiálů [12]. S využitím endogenních fluoroforů je možné pomocí multifotonové fluorescence mimo jiné rozlišit mezi oxidovanými a redukovanými stavy koenzymů NAD(P)H a FAD, což umožňuje sledování redoxního stavu buněk *in vivo* [13]. Techniky založené na SHG využívají jako externí chromofory především anorganické nanočástice [14]. Velmi důležitou oblastí využívající endogenního SHG je zobrazování kolagenových struktur. Kromě prostorové distribuce je pomocí SHG možné rozlišit i jednotlivé typy kolagenu nebo získat informace o okolí kolagenových struktur [15]. Kromě biomedicínských aplikací jsou zobrazovací techniky založené na NLO efektech druhého řádu mimořádně vhodné pro studium rozhraní a povrchů materiálů, kde je z definice porušeno centrosymetrické uspořádání a tyto techniky tak vynikají velkou selektivitou informací získaných z povrchu oproti objemu materiálu [16]. Mikroskopie s využitím NLO jevů poskytuje oproti klasické fluorescenční mikroskopii řadu výhod, jako je větší penetrační hloubka a menší poškození vzorku plynoucí z použití zdrojů záření v blízké infračervené oblasti, větší rozlišení nebo získání dalších strukturálních informací o vzorku umožněné kombinací dvoufotonové fluorescence a SHG.

SHG je také velmi užitečný jev pro prvotní posouzení NLO vlastností materiálů. Velkou výhodou je možnost měření na práškových vzorcích, což dává možnost omezit často náročné pokusy o pěstování opticky kvalitních objemových monokrystalů pouze na ty materiály, u kterých již byl prokázán potenciál v oblasti NLO. Získané hodnoty pak poskytují nejen informaci o SHG pro studované materiály, na jejich základě je možné usuzovat i na potenciální využití daných materiálů pro NLO jevy vyšších řádů a činit širší závěry o celých skupinách příbuzných materiálů z hlediska NLO aplikací.

NLO jevy vyšších řádů nacházejí uplatnění v celé řadě různých oblastí. Důležitou oblastí aplikací jsou NLO efekty vycházející z Ramanova rozptylu, jako je stimulovaný



Ramanův rozptyl (SRS) nebo koherentní anti-Stokesův Ramanův rozptyl (CARS). Tyto efekty nacházejí uplatnění ve dvou hlavních oblastech, první je spektroskopická analýza vzorků a druhá je konverze laserových vlnových délek a konstrukce tzv. Ramanských laserů. Spektroskopické aplikace jsou založeny na použití dvou laserů – budícího laseru a druhého laseru s frekvencí posunutou oproti budícímu o hodnotu odpovídající zvolenému vibračnímu módu vzorku. To vede ke stimulované emisi záření a zesílení signálu o několik řádů oproti klasické Ramanově spektroskopii [17]. V případě Ramanských laserů dochází ke stejné interakci záření s médiem s tím rozdílem, že roli prvotního stimulujícího záření plní fotony vzniklé Ramanovým rozptylem přímo v médiu [18]. Vzniká tak laserový svazek s frekvencí posunutou oproti budícímu záření o hodnotu odpovídající vibračnímu módu média. V tomto směru je zjevná výhoda materiálů založených na organických nositelích NLO vlastností umožňujících výběr z řady různých frekvenčních posunů odpovídajících jednotlivým vibračním módům. Zejména smíšené materiály kombinující výhody organických i anorganických komponent se v tomto směru jeví jako velice perspektivní, nicméně dosud bylo takových materiálů z hlediska SRS popsáno poměrně málo [19, 20].

Dalším technicky významným NLO efektem třetího řádu je tzv. „optical limiting“. Jedná se o prudké snížení propustnosti pro vyšší intenzity záření, čehož lze například využít k ochraně citlivých optických prvků nebo i lidských očí před laserovým zářením. Ochranné prvky založené čistě na principu optiky přinášejí oproti elektro-optickým prvkům výhodu prakticky okamžité odezvy. Obzvláště užitečným efektem vedoucím k popsaným vlastnostem je dvoufotonová absorpce [21]. Ta je možná u sloučenin, které mají účinný průřez absorpce z excitovaného stavu větší než ze základního stavu. Dopadající záření o vysoké intenzitě pak vyvolá dostatečnou populaci excitovaného stavu a snížení propustnosti. V této oblasti nacházejí využití především organické NLO materiály, jako jsou soli jednoduchých organických sloučenin [22, 23], složitější organické sloučeniny jako ftalocyaniny [21], polymery v kombinaci s organickými barvivy [24] nebo i uhlíkové nanostruktury [25].

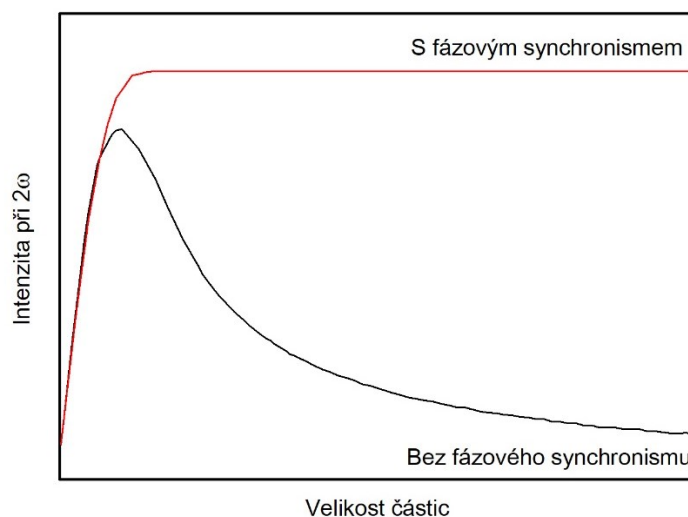
V obecném případě je účinnost SHG a dalších NLO jevů velmi nízká, pro potenciální využití materiálů v daných oblastech je tak nutné aby vykazovaly tzv. fázový synchronismus (phase matching) pro co největší rozsah vlnových délek. Podmínka fázového synchronismu vychází ze zákona zachování hybnosti. V případě procesu zahrnujícího tři interagující fotony (NLO jevy druhého řádu) musí pro jejich vlnové vektory platit:

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1, \text{ kde } \mathbf{k}_i = \frac{\omega_i n(\omega_i)}{c} \quad (5)$$

kde  $\omega_i$  je úhlová frekvence,  $n$  je index lomu a  $c$  je rychlost světla ve vakuu. V případě SHG pak  $\omega_1 = \omega_2$  a  $\omega_3 = 2\omega_1$ , a podmínka fázového synchronismu je tedy splněna pokud  $n(\omega_3) = n(\omega_1)$ . Toho je zpravidla dosaženo u materiálů vykazujících výrazný dvojlom, a to dvěma možnými způsoby: laděním úhlu pod kterým záření dopadá na krystal (angle-tuning) nebo laděním teploty u materiálů se silnou teplotní závislostí dvojlomu (temperature-tuning). Pokud mají obě vlny s nižšími frekvencemi ( $\omega_1$  a  $\omega_2$ ) shodnou polarizaci, jedná se o fázový synchronismus typu I a pokud jsou jejich polarizace vzájemně kolmé, jedná se o fázový synchronismus typu II [26].

Pro zjištění fázového synchronismu bez nutnosti pěstování objemových monokrystalů lze využít práškovou metodu podle Kurtze a Perryho [27]. Tenká vrstva práškového vzorku je

umístěna na optickou lavici a ozařována pulzním laserem a po odfiltrování fundamentální laserové frekvence je možné snímat procházející záření při druhé harmonické frekvenci. Výhoda práškového vzorku spočívá v tom, že se alespoň některé z náhodně orientovaných krystalitů nacházejí ve vhodné orientaci vůči excitačnímu laseru a přítomnost fázového synchronismu je možné zjistit vynesemím závislosti účinnosti SHG na velikosti částic ve vzorku. V rámci této práce je využívána modifikace této metody založená na snímání rozptýleného záření. Tato metoda může být zatížena velkou chybou plynoucí mimo jiné z poměrně malého počtu snímaných krystalitů obzvláště pro vyšší velikostní frakce nebo z případné přednostní orientace vzorku dané tvarem krystalitů. I přes zmíněné nedostatky je však tato metoda velice účinným nástrojem pro prvotní posouzení NLO vlastností materiálů. Možné průběhy závislosti účinnosti SHG na velikosti částic jsou orientačně znázorněny na obrázku 1. Pro vzorky vykazující fázový synchronismus za daných podmínek intenzita generovaného signálu při rostoucí velikosti částic nejprve narůstá a následně zůstává konstantní a pro vzorky bez fázového synchronismu intenzita signálu se vzrůstající velikostí částic po prvotním nárůstu prudce klesá.



Obrázek 1: Možné průběhy závislosti účinnosti SHG na velikosti částic

Pro studium NLO vlastností molekul jsou velice důležité metody hyper-Rayleighova rozptylu (HRS) [28] a generování druhé harmonické frekvence indukované elektrickým polem (EFISH) [29]. V případě HRS je pozorována nelineární odezva (typicky SHG) molekul v roztocích. Ačkoliv je roztok izotropní médium a na základě symetrických omezení by tedy nemělo k NLO efektům druhého řádu docházet, lokální fluktuace v orientaci a koncentraci studovaných molekul vedou ke krátkodobým porušením symetrie a nelineární odezva druhého řádu je tak pozorovatelná. Interpretace výsledků HRS je komplikována možnou multifotonovou fluorescencí studovaných molekul, což může vést ke značnému nadhodnocení změřených hyperpolarizibilit [30]. Tomu lze předejít například časově rozlišeným měřením, kdy HRS odezva je okamžitý proces, zatímco k fluorescenci dochází v delším časovém úseku (typicky nanosekundy) [31]. Další možností je spektrální rozlišení signálů, kdy HRS poskytuje spektrálně velice úzký signál (daný především spektrální šířkou použitých laserových pulzů), zatímco signál příslušící fluorescenci je poněkud širší [32]. V případě EFISH je necentrosymetrické orientace molekul v roztoku dosaženo aplikací vnějšího elektrického pole, to však přináší jistá omezení jako je znemožnění studia iontových sloučenin.

K analýze materiálů v pevné fázi je kromě již popsané práškové metody využívána například metoda proužků podle Makera (Maker-fringe) [33], kdy je plochý vzorek upevněn na rotujícím stojanu a je snímána intenzita SHG signálu v závislosti na úhlu rotace. Toho pak lze využít k výpočtu efektivního nelineárního koeficientu druhého řádu. Modifikací metody podle Makera je tzv. klínková (wedge) metoda [34], kdy je vzorek upraven do tvaru klínku a je snímána intenzita SHG signálu v závislosti na jeho laterálním posunu.

## 1.2 Krystalické materiály v NLO

NLO materiály lze rozdělit do tří hlavních skupin – čistě anorganické, čistě organické a smíšené. Skupina anorganických materiálů zahrnuje především soli a oxidy a spadá do ní řada v praxi využívaných NLO materiálů, jako například  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) [2],  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $\beta\text{-BBO}$ ) [3],  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) [4],  $\text{LiNbO}_3$  (LN) [5],  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) [6] a  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) [7]. Výhodou těchto materiálů je jejich poměrně snadná příprava, odolnost a dobrá propustnost v UV oblasti. Nevýhodou naopak bývá horší propustnost v infračervené oblasti a relativně nižší NLO koeficienty. NLO vlastnosti těchto materiálů jsou zpravidla důsledkem uspořádání celé struktury, což poněkud komplikuje odvození vlastností materiálu na základě znalosti jeho stavebních komponent.

Mezi organické materiály spadají například močovina, nitroaniliny a jejich deriváty [35, 36], deriváty stilbenu [37] nebo sloučeniny odvozené od nitropyridinu [38, 39]. Výhodami organických materiálů jsou především vysoké hodnoty jejich NLO koeficientů, propustnost v infračervené oblasti a v neposlední řadě také možnost cílené syntetické modifikace. Závažným nedostatkem organických materiálů však je jejich tendence k tvorbě centrosymetrických párů, což zabráňuje vzniku řady NLO efektů. V případě molekulových krystalů jsou nositeli NLO vlastností konkrétní molekuly, což umožňuje určitou míru porozumění vlastnostem materiálu na základě studia izolovaných molekul pomocí kvantově-chemických výpočtů nebo i přímého měření NLO vlastností v roztocích.

Skupina smíšených materiálů, většinou solí a aduktů organických bází a anorganických kyselin, kombinuje výhody předchozích dvou skupin. Do této kategorie spadá například řada solí aminokyselin [40, 41], derivátů guanidinu [20, 42], dusíkatých heterocyklů [43 - 45], nebo i tzv. „metal-organic frameworks“ [46]. Organické molekuly coby nositelé NLO vlastností nabízejí výhodu snadné syntetické modifikovatelnosti a vysokých NLO koeficientů společnou s čistě organickými materiály a použití dalších vazebných partnerů přispívá ke zvýšení odolnosti materiálů a také k potlačení časté tendence polárních nositelů NLO vlastností k tvorbě centrosymetrických párů.

Na organické nositele NLO vlastností v materiálech je kladena celá řada požadavků. Kromě chemické a fyzikální stability se jedná především o vysokou hodnotu hyperpolarizibility  $\beta$ . Té lze dosáhnout pomocí systému delokalizovaných  $\pi$  elektronů s tím, že čím je systém konjugovaných vazeb rozsáhlejší, tím větší jsou hodnoty hyperpolarizibility. Bylo zjištěno, že hodnota celkové hyperpolarizibility  $\beta$  závisí na třetí mocnině délky konjugovaného systému [47], nicméně je třeba počítat i s tím, že větší molekuly zabírají větší objem v krystalu, a celková nelineární odezva materiálu může být nižší než pro menší molekuly. Dalšího zvýšení hyperpolarizibility lze dosáhnout současnou přítomností elektronově donorové a akceptorové skupiny, za vzniku tzv. „push-pull“ systému. Typickým příkladem takových molekul jsou již zmíněné nitroaniliny, nicméně molekuly obsahující nitro skupinu bývají většinou barevné, což

komplikuje potenciální optické aplikace. Celkově lze tedy říci, že čím větších hodnot hyperpolarizibility molekula dosahuje, tím horší je její světelná propustnost (transparency-efficiency trade-off) [26].

Jedním z možných kompromisů je použití amino-derivátů dusíkatých heterocyklů, kde dusíkové atomy kruhu plní roli akceptoru elektronů. Tyto sloučeniny bývají bezbarvé nebo jen slabě zbarvené a spolu s různými krystalizačními partnery poměrně snadno poskytují krystalické materiály. Další jejich nespornou výhodou je možnost vystupovat jako donory i akceptory v řadě vodíkových vazeb, čehož lze využít k potlačení přirozené tendence k tvorbě centrosymetrických struktur. Sloučeniny tohoto typu se již prokázaly jako perspektivní v oblasti NLO [43].

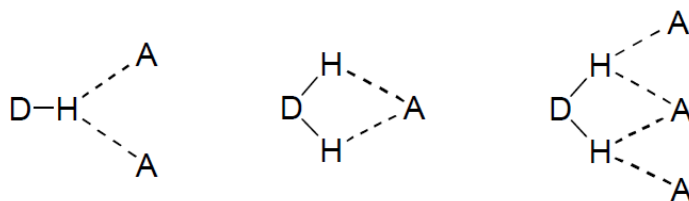
### 1.3 Krystalové inženýrství

Hlavní náplní krystalového inženýrství je cílená příprava krystalických materiálů s požadovanými vlastnostmi z molekulárních komponent [48]. K dosažení tohoto cíle vede volba vhodných stavebních bloků a jejich případná syntetická modifikace, a také snaha o pochopení jejich interakcí. Zejména v případě organických sloučenin ale nastává problém se značnou konformační flexibilitou, která vede k celé řadě možných uspořádání a výrazně komplikuje efektivní předpověď krystalové struktury. Proto je vhodné tuto flexibilitu omezit a využívat rigidní molekuly a ionty, jako jsou například heteroaromatické cykly. Dále je vhodné, aby výchozí molekuly obsahovaly funkční skupiny umožňující silné a směrové vzájemné interakce, které vytvoří předpokládaný strukturní motiv. I v případě dobře navržených stavebních bloků se známými interakcemi je však úplná předpověď krystalové struktury takřka nemožná.

V oblasti krystalového inženýrství je důležitý koncept tzv. supramolekulárních synthonů [48]. Jedná se o vazebné motivy vzniklé na základě intermolekulárních interakcí, které se opakují ve strukturách řady příbuzných sloučenin. Typickým příkladem supramolekulárního synthonu jsou dimery karboxylových kyselin vázané vodíkovými vazbami typu O–H...O za vzniku osmičlenného cyklu. Toto uspořádání je dominantní faktor ovlivňující výslednou strukturu pro celou řadu karboxylových kyselin a je do značné míry nezávislé na zbytku molekuly. Identifikace supramolekulárních synthonů dostatečně robustních na to, aby byly přenášeny mezi jednotlivými strukturami, tedy poskytuje účinný nástroj pro částečnou předpověď výsledného uspořádání.

Mezi možné intermolekulární interakce patří iontová vazba, interakce ion – dipól, dipól – dipól, interakce iontů a dipólů s  $\pi$  elektrony a van der Waalovy síly [49]. Obzvláště důležitým nástrojem krystalového inženýrství jsou vodíkové vazby, a to především díky jejich síle a směrovosti [50]. Empirická pravidla pro tvorbu vodíkových vazeb byla formulována M. C. Etterovou a znějí následovně: (1) Všechny vhodné donory a akceptory jsou využity k tvorbě vodíkových vazeb. (2) Tvorba intramolekulární vodíkové vazby za vzniku šestičlenného kruhu je preferována před intermolekulární vazbou. (3) Nejlepší donory a akceptory zbylé po vytvoření intramolekulárních vazeb spolu tvoří vazby intermolekulární [51]. Kromě lineárních vodíkových vazeb je však nutné brát v potaz i možnou tvorbu větvených (furcated) vazeb, kdy se jeden vodíkový atom váže k více akceptorům nebo naopak jeden akceptor váže více vodíkových atomů (obrázek 2). Volba výchozích molekul s ohledem na možnosti tvorby

silných vodíkových vazeb tak umožňuje do určité míry předpovídat výsledné uspořádání v krystalu.



Obrázek 2: Schéma větvených (furcated) vodíkových vazeb, převzato z [50]

Dalším přínosem M. C. Etterové na poli vodíkových vazeb je způsob jejich klasifikace na základě teorie grafů [52]. Každému motivu tvořenému vodíkovými vazbami je přiřazeno označení ve formě  $G_d^a(r)$ .  $G$  označuje typ vazebního motivu a využívá označení  $S$  pro intramolekulární vazby,  $C$  pro nekonečné řetězce,  $R$  pro cykly a  $D$  pro necyklické dimery a jiné konečné motivy. Indexy  $d$  a  $a$  označují počet donorů a akceptorů obsažených ve vazebném motivu nebo opakující se jednotce a  $r$  značí celkový počet atomů v motivu.

Přítomnost vodíkových vazeb ve struktuře navíc často přináší synergický efekt z hlediska optických vlastností materiálu. Pro modely zahrnující vodíkové vazby bylo zaznamenáno znatelné zvýšení hodnot polarizibility a hyperpolarizibility oproti izolovaným molekulám [53], zejména pro funkční skupiny přímo zapojené do vodíkových vazeb. Tvorba vodíkových vazeb také silně ovlivňuje anizotropii polarizibility, což je vlastnost přímo spojená s dvojlomem materiálu a tedy žádaná pro dosažení fázového synchronismu v širokém rozsahu vlnových délek.

#### 1.4 Vybrané molekuly – nositelé NLO vlastností

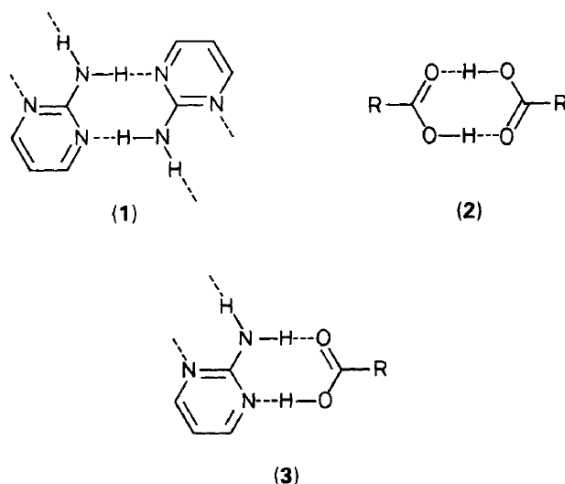
Na základě výše popsaných kritérií byly jako nositelé NLO vlastností pro tuto práci zvoleny amino deriváty šestičlenných dusíkatých heterocyklů. Ty se vyznačují dostatečně vysokými hodnotami hyperpolarizibility, jsou bezbarvé a obsahují donory i akceptory vodíkových vazeb. Jednotlivé vybrané heterocykly se poněkud liší svou reaktivitou. 2- a 4-aminopyrimidin jsou stabilní v nenabitě i protonizované formě, ale 5-aminopyrimidin je v kyselém prostředí nestabilní a snadno podléhá oxidaci [54]. 3-amino-1,2,4-triazin podléhá nukleofilním adičním reakcím [55], zatímco symetrický 2-amino-1,3,5-triazin se rozkládá a tvoří guanidiniové a amonné soli [56]. V případě 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu nebyly obdobné adiční reakce dříve pozorovány, nicméně byla zaznamenána zvýšená reaktivita methylové skupiny v pozici 5 [57].

##### Molekula 2-aminopyrimidinu

Z literatury je známa krystalová struktura 2-aminopyrimidinu [58] a celé řady jeho solí a aduktů s anorganickými a organickými dikarboxylovými kyselinami [59 - 67]. Pro popsané sloučeniny je patrná značná tendence 2-aminopyrimidinu k tvorbě centrosymetrických párů vázaných vodíkovými vazbami  $N-H\cdots N$ .

Sloučeniny 2-aminopyrimidinu s řadou karboxylových kyselin byly podrobně studovány z hlediska možností tvorby vodíkových vazeb [68]. Bylo zjištěno, že jednoznačně preferovaným uspořádáním v těchto sloučeninách je cyklický heterodimer tvořený molekulou 2-aminopyrimidinu a příslušné kyseliny, případně kationtem 2-aminopyrimidina a

karboxylátovým aniontem (obrázek 3). Tvorba tohoto heterodimeru byla pozorována i ve strukturách řady dalších sloučenin s karboxylovými kyselinami [65 – 67]. Tato silná tendence může být účinným nástrojem při cílené syntéze krystalických materiálů odvozených od 2-aminopyrimidinu.



Obrázek 3: Dimer 2-aminopyrimidinu (1), dimer karboxylové kyseliny (2) a heterodimer 2-aminopyrimidinu s karboxylovou kyselinou (3), převzato z [68].

Pro 2-aminopyrimidin i jeho monokationt byly pomocí hyper-Rayleighova rozptylu ve vodných roztocích experimentálně stanoveny hodnoty hyperpolarizibilit  $\beta$  [69]. Po korekci na multifotonovou fluorescenci vykazují experimentálně zjištěné hodnoty poměrně dobrou shodu s vypočtenými a potvrzují zdatelně vyšší hodnotu celkové hyperpolarizibility pro nenabitou molekulu oproti kationtu.

V rámci předchozího studia byla v naší skupině popsána řada nových sloučenin 2-aminopyrimidinu s anorganickými i organickými kyselinami [70 – 73]. Krystalické materiály odvozené od 2-aminopyrimidinu byly také předmětem bakalářské práce autora této práce [74], která byla zaměřena především na sloučeniny 2-aminopyrimidinu s kyselinou boritou. Kyselina boritá v sobě kombinuje rigiditu stavební jednotky typickou pro anorganické anionty spolu s tendencí k tvorbě aduktů namísto solí a tedy, v případě 2-aminopyrimidinu, i vyšší hodnotou celkové hyperpolarizibility u zvoleného nositele NLO vlastností. Jeví se tak jako ideální krystalizační partner pro cílenou přípravu NLO materiálů odvozených od 2-aminopyrimidinu.

Ze solí 2-aminopyrimidina se jeví jako slibný NLO materiál hydrogenfosforitan [72, 73]. Krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s necentrosymetrickou prostorovou grupou  $P2_1$ . Tento materiál rovněž vykazuje fázový synchronismus s účinností SHG vyšší než KDP. Byly získány i objemové monokrystaly materiálu, a na nich byly stanoveny indexy lomu a jejich disperze a byly zjištěny směry, ve kterých dochází k fázovému synchronismu pro různé vlnové délky. Na základě dosavadních výsledků lze tedy konstatovat, že aminopyrimidiny jsou slibné výchozí molekuly pro přípravu NLO materiálů.

Díky podobnosti s řadou biomolekul včetně bází DNA nachází 2-aminopyrimidin a jeho deriváty poměrně široké uplatnění v oblasti biochemie. Jako příklady lze uvést léčbu Parkinsonovy choroby [75] a nádorových onemocnění [76 – 78] nebo antimikrobiální aktivitu [79, 80]. Materiály na bázi 2-aminopyrimidinu byly také studovány z hlediska potenciálních aplikací v solárních člancích [81] a fotosenzitivních diodách [82] a chirální deriváty 2-aminopyrimidinu byly zkoumány z hlediska jejich katalytických vlastností [83, 84].

### **Molekula 4-aminopyrimidinu**

Z literatury je známa krystalová struktura 4-aminopyrimidinu [85], nicméně tvorba jeho solí a aduktů je poměrně málo prostudována. Z hlediska krystalového inženýrství byly studovány sloučeniny 2,6-dimethyl-4-aminopyrimidinu a dalších organických bází s kyselinou chloranilovou [86]. Sůl 2,6-dimethyl-4-aminopyrimidina tvoří vrstevnatou strukturu s kationty uspořádanými do centrosymetrických párů obdobně jako v případě 2-aminopyrimidinu.

Obdobně jako v případě 2-aminopyrimidinu, i deriváty 4-aminopyrimidinu nacházejí řadu biochemických využití. Jako příklady lze uvést léčbu Alzheimerovy choroby [87] a nádorových onemocnění [88, 89] nebo antiretrovirální aktivitu [90, 91].

### **Molekula 5-aminopyrimidinu**

Z literatury je známa krystalová struktura 5-aminopyrimidinu [92], nicméně v databázi CCDC nebyly dosud publikovány žádné jeho jednoduché soli ani adukty. To je v souladu se snadnou oxidací 5-aminopyrimidinu a jeho derivátů [54, 93] a z toho plynoucí obtížnou přípravou krystalických sloučenin.

Obdobně jako v případě ostatních aminopyrimidinů byl 5-aminopyrimidin studován z hlediska jeho biomedicínských aplikací, jako je léčba nádorových onemocnění [94, 95] nebo osteoporózy [96]. Díky jejich podobnosti s bázemi DNA byly substituované 5-aminopyrimidiny studovány i z hlediska možných podmínek vzniku života na Zemi [97]. Další ze studovaných vlastností substituovaných 5-aminopyrimidinů je jejich antioxidační aktivita [98].

### **Molekula 3-amino-1,2,4-triazinu**

Z literatury jsou známy struktury dvou krystalových modifikací 3-amino-1,2,4-triazinu [99, 100], nicméně v databázi CCDC nebyly dosud publikovány žádné jeho jednoduché soli ani adukty. To může být dáno značnou reaktivitou kationtu 3-amino-1,2,4-triazina a podobných sloučenin. Byly popsány adiční reakce s řadou nukleofilů jako je voda nebo alkoholy [55]. 3-amino-5,6-difenyl-1,2,4-triazin a jeho deriváty byly studovány i z hlediska jejich NLO aplikací, ovšem pouze na úrovni kvantově-chemických výpočtů [101].

Studiu materiálů odvozených od 3-amino-1,2,4-triazinu byla věnována podstatná část diplomové práce autora této práce [102]. Byly popsány adiční reakce s vodou a alkoholy probíhající na kationtu 3-amino-1,2,4-triazina za vzniku chirálních produktů. Z materiálů popsaných v rámci diplomové práce stojí za zmínku zejména dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazina, který krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě *Fdd2*, dosahuje účinnosti SHG 55% KDP a vykazuje fázový synchronismus při vlnové délce excitačního laseru 800 nm.

### **Molekula 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu**

Z literatury je známa krystalová struktura 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu [103] a dusičnanu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazina [104]. Na rozdíl od 3-amino-1,2,4-triazinu nebyly pozorovány adiční reakce s vodou nebo alkoholy, nicméně byla zaznamenána methylace v poloze 5 při reakci s trimethylhlíníkem [105]. Komplexy 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu byly studovány z hlediska jejich vazeb k řadě biomolekul včetně DNA [106].

## 1.5 Cíle práce

Cílem předkládané práce je příprava a studium nových krystalických materiálů odvozených od šestičlenných heteroaromatických bází s ohledem na jejich potenciální využití v oblasti nelineární optiky. Na základě předchozího studia a kvantově-chemických výpočtů byly pro přípravu krystalických materiálů zvoleny systémy 2-aminopyrimidinu, 4-aminopyrimidinu, 5-aminopyrimidinu, 3-amino-1,2,4-triazinu a 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu s řadou anorganických (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) a organických dikarboxylových kyselin (kyselina šřavelová, malonová, jantarová a glutarová). Tato práce završuje předchozí studium systémů vybraných organických bází a jejím cílem je také poskytnutí ucelenějších závěrů z hlediska možností přípravy krystalických materiálů pro skupiny analogických systémů.

Dalším z cílů práce je popis adičních reakcí probíhajících na některých z vybraných bází. V případě 3-amino-1,2,4-triazinu je cílem zejména podrobnější popis dříve popsáných reakcí, v případě 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu je cílem průzkum reaktivity a krystalizačních možností ve srovnání s 3-amino-1,2,4-triazinem.

Pro všechny získané materiály je primárním cílem jejich detailní charakterizace metodami RTG strukturní analýzy a vibrační spektroskopie za využití kvantově-chemických výpočtů. Pro necentrosymetrické materiály je v neposlední řadě cílem také studium jejich NLO vlastností, a to zejména měřením účinnosti SHG na práškových vzorcích. Konečným cílem práce pak je posouzení získaných materiálů z hlediska jejich potenciálních technických aplikací.



## 2. Experimentální část

### 2.1 Seznam použitých chemikálií

2-aminopyrimidin, 97%, Fluka  
4-aminopyrimidin, 98%, Aldrich  
5-aminopyrimidin, 96%, Aldrich  
3-amino-1,2,4-triazin, 97%, Aldrich  
3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin, 97%, Aldrich  
kyselina boritá, p. a., Lachema  
kyselina dusičná, 65%, p. a., Lach-Ner  
kyselina fosforitá, 97,5%, purum, Fluka  
kyselina fosforečná, 85%, purum  
kyselina glutarová, 96%, Fluka  
kyselina chloristá, 70%, Merck  
kyselina chlorovodíková, 35%, p. a., Lach-Ner  
kyselina jantarová, p. a., Lachema  
kyselina malonová, purum, Reachim  
kyselina sírová 96%, p. a., Lach-Ner  
kyselina šťavelová, dihydrát, p. a., Lachema  
methanol p. a., Lach-Ner

### 2.1 Kvantově-chemické výpočty

Kvantově-chemické výpočty byly v rámci této práce využity nejprve k výběru vhodných výchozích molekul a iontů na základě jejich hyperpolarizibility, a poté k interpretaci vibračních spekter získaných materiálů. Výpočty byly uskutečněny pomocí programu Gaussian09W [107] za použití DFT metody s funkcionálem B3LYP a bázi 6-311+G(d,p). Pro všechny částice byla nejprve provedena optimalizace geometrie a následně byly vypočteny jejich teoretické vibrační módy a hodnoty dipólového momentu a složek polarizibility a první hyperpolarizibility. Pro výpočet celkové hodnoty hyperpolarizibility z jednotlivých složek tenzoru byla použita následující rovnice:

$$\beta_{tot} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{xxy} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{xxz} + \beta_{yyz} + \beta_{zzz})^2} \quad (6)$$

Vypočtené vibrační módy byly vizualizovány pomocí programu GaussView [108]. Pro přiřazení vibračních projevů nenabitě molekuly 4-aminopyrimidinu byly přímo využity neškálované získané hodnoty vlnočtů vibračních módů, v případě ostatních molekul a kationtů pro které bylo provedeno detailní přiřazení vibračních spekter byly vypočtené hodnoty škálovány (vlnočtově korigovány) s využitím metody „Wavenumber Linear Scaling“ [109] podle následujícího vztahu:

$$n = n_{vyp} \cdot (1.0087 - 0.0000163 \cdot n_{vyp}) \quad (7)$$

kde  $n$  je výsledná hodnota vlnočtu a  $n_{vyp}$  je jeho vypočtená hodnota.

## 2.2 Příprava krystalických materiálů

Krystalizační roztoky byly připraveny rozpuštěním navážky výchozí báze ve vodných roztocích vybraných organických a anorganických kyselin (koncentrace 0,5 – 2,0 mol/l dle rozpustnosti kyselin) a případným doplněním destilovanou vodou do úplného rozpuštění pevné fáze. Sada kyselin byla vybrána tak, aby byly zastoupeny různé symetrie aniontů a také s ohledem na různou sílu kyselin a možnosti protonizace bází. Krystalizační poměry byly zvoleny v rozsahu od 3:1 do 1:4 a vycházely z možností protonizace bází a sytnosti kyselin, dále jsou uváděny pouze ty poměry reaktantů, které poskytly krystalické produkty. Krystalizace probíhala odpařováním za laboratorní teploty s výjimkou materiálu **HAMT-MAL**, který byl připraven zchlazením roztoku z laboratorní teploty za využití ledové lázně.

## 2.3 Metody charakterizace připravených sloučenin

### 2.3.1 RTG strukturní analýza

Krystalové struktury byly vyřešeny s využitím difrakce rentgenova záření na monokrystalových vzorcích. Experimentální data byla získána pomocí dvou monokrystalových difraktometrů (parametry měření jsou uvedeny v příloze 1). Prvním je difraktometr Nonius Kappa CCD vybavený plošným detektorem Apex2 (Bruker) s chlazením vzorku proudem dusíku pomocí zařízení Cryostream Cooler 700 (Oxford Cryosystems) za použití záření  $\text{MoK}\alpha$  s vlnovou délkou  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  monochromatizovaného grafitovým monochromátorem. Druhým je Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 s chladicím systémem Cryostream Cooler 800 (Oxford Cryosystems) a volbou zdroje mezi dvěma  $\mu\text{S}$  mikro-fokusními rtg. lampami buď  $\text{MoK}\alpha$   $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  nebo  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) monochromatizované za použití rentgenové optiky Mondel. Naměřená data z obou difraktometrů byla zpracována pomocí souboru programů APEX3 (Bruker).

Korekce na absorpci byla provedena metodou mnohonásobného měření symetricky závislých difrakcí (multi-scan). Fázový problém byl řešen přímými metodami (SHELXT [110]). Upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) bylo prováděno metodou nejmenších čtverců na  $F^2$  do konvergence výpočtu programem SHELXL2018 [111]. Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory, vodíkové atomy vázané na atom uhlíku byly dopočítány do teoretických poloh a upřesněny v aproximaci tuhého tělesa s izotropními teplotními faktory rovnými 1.2 násobku izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera (násobek 1.5 pro metyly). Vodíkové atomy vázané na atomy dusíku či kyslíku byly nalezeny na diferenční mapě elektronové hustoty a opět upřesňovány za předpokladu tuhého tělesa.

Dále prezentované obrázky krystalových struktur a hodnoty vazebných délek a úhlů byly získány pomocí programu PLATON [112]. Pro všechny vodíkové vazby je jako vazebná délka uváděna vzdálenost donor ... akceptor.

Identita připravených polykrystalických materiálů byla ověřena porovnáním práškových RTG difraktogramů s teoretickými práškovými záznamy získanými na základě krystalových struktur. Fázová stabilita materiálů byla ověřena měřením DSC v rozsahu od 93 K do teploty tání nebo rozkladu vzorku.

### 2.3.2 Vibrační spektroskopie

Infračervená spektra připravených materiálů byla měřena na spektrometru Nicolet 6700 v rozsahu  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $2 \text{ cm}^{-1}$  a za použití Happ-Genzelovy apodizace. Pro první charakterizaci byla použita technika DRIFTS při zředění vzorku bromidem draselným zhruba v poměru 1:20. Pro interpretaci a konečnou charakterizaci byly vzorky měřeny v nujolové a fluorolubové suspenzi mezi KBr okénky. Prezentovaná spektra jsou kompilace suspenzních záznamů.

Ramanova spektra byla měřena pro práškové vzorky pomocí Ramanského modulu Nexus Nicolet připojeného ke spektrometru Nicolet 6700. Byl použit excitační laser Nd:YVO<sub>4</sub> o vlnové délce 1064 nm. Spektra byla měřena v rozsahu  $100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $2 \text{ cm}^{-1}$  za použití Happ-Genzelovy apodizace. Ramanova spektra mapující reakci 3-amino-1,2,4-triazinu s kyselinou chlorovodíkovou ve vodných a methanolových roztocích byla měřena pomocí disperzního Ramanského mikroskopu DXR za použití excitačního laseru s vlnovou délkou 780 nm. Spektrometr DXR byl kalibrován za použití emisních linií neonu (kalibrace vlnové délky), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardních zdrojů bílého světla (kalibrace intenzity).

### 2.3.3 Měření SHG

Měření SHG bylo provedeno na práškových vzorcích modifikovanou metodou podle Kurtze a Perryho [27] za použití Ti:safírového excitačního laseru (Tsunami Spectra Physics) s vlnovou délkou 1000 nm, 90 fs pulzy a opakovací frekvencí 82 MHz. SHG signál byl detekován jako zpětně rozptýlené záření při 500 nm diodovým detektorem (InstaSpec II, Oriel). Výsledná hodnota účinnosti SHG byla vypočtena jako průměr ze sedmi měření na různých místech vzorku a následně porovnávána se standardem dihydrogenfosforečnanem draselným (KDP) s velikostí částic  $100 - 150 \mu\text{m}$ . Pro perspektivní materiály byla dále studována závislost účinnosti SHG na velikosti částic, a to pro frakce s rozsahem velikostí  $25 - 45$ ,  $45 - 63$ ,  $63 - 75$ ,  $75 - 100$ ,  $100 - 125$  a  $125 - 150 \mu\text{m}$ .

### 3. Výsledky a diskuze

#### 3.1 Sloučeniny odvozené od 2-aminopyrimidinu

V rámci dokončení komplexního studia materiálů odvozených od 2-aminopyrimidinu bylo dokončeno i studium aduktů 2-aminopyrimidinu s kyselinou boritou, které byly poprvé připraveny v rámci bakalářské práce autora této práce [CAU]. V příložené publikaci A byly popsány dva adukty 2-aminopyrimidinu s kyselinou boritou v poměrech 1:2 a 3:2. Adukt v poměru 3:2 (**2AMP**)<sub>3</sub>(**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**)<sub>2</sub> se jeví jako perspektivní materiál z hlediska nelineární optiky, krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě *P*3<sub>1</sub>21 a dosahuje účinnosti SHG 43% KDP. V rámci této práce byly připraveny objemové monokrystaly (**2AMP**)<sub>3</sub>(**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>, nicméně získané krystaly obsahují řadu vad a na vzduchu degradují. Studium krystalů je dále komplikováno snadnou štěpností ve směru (001), což odpovídá vrstevnaté struktuře. I přes tyto nedostatky byly studovány optické vlastnosti monokrystalů, výsledky shrnuje příložená publikace A.

#### 3.2 Sloučeniny odvozené od 4-aminopyrimidinu

Ve všech dále popsáných materiálech se 4-aminopyrimidin nachází ve formě nenabitě molekuly nebo kationtu 4-aminopyrimidinia(1+). Je teoreticky schopen i dvojité protonizace, ale žádné takové soli nebyly pozorovány. Protonizace podle kvantově-chemických výpočtů probíhá v pozici 1 (*para* poloha vůči amino skupině), což je v souladu s pozorovanými strukturami. Celkem bylo připraveno třináct nových sloučenin odvozených od 4-aminopyrimidinu, deset solí, dva adukty a chlorid (**4AMP**)<sub>2</sub>-Cl obsahující nenabitou molekulu 4-aminopyrimidinu i kationt 4aminopyrimidinia(1+). V případě **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** a **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** docházelo ke vzniku dvou různých materiálů za shodných počátečních podmínek. V prvním experimentu byl připraven materiál **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A**, v následných pokusech však byl překvapivě získán pouze materiál **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B**. Získané krystalické materiály odvozené od 4-aminopyrimidinu shrnuje tabulka 1, základní krystalografická data jsou uvedena v příloze 1.1.

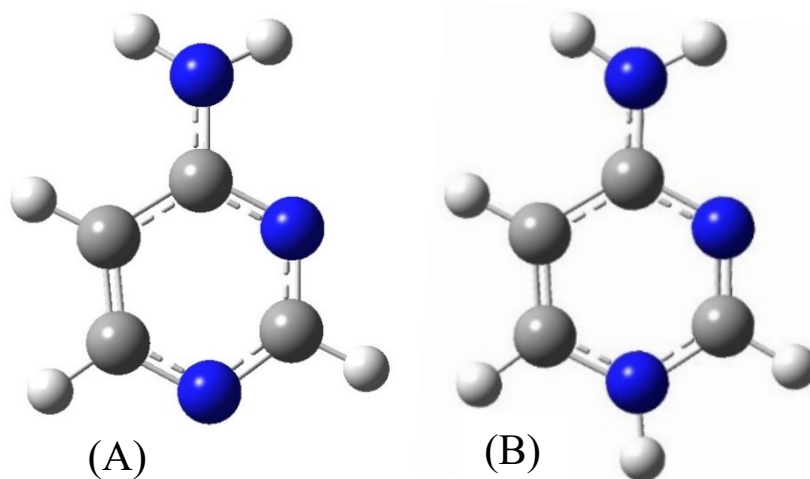
Tabulka 1: Získané krystalické produkty odvozené od 4-aminopyrimidinu

kyselina	poměr	produkt	CCDC kód
HCl	1:1	<b>4AMP-Cl</b>	1893525
	2:1	<b>(4AMP)<sub>2</sub>-Cl</b>	1893528
HNO <sub>3</sub>	1:1	<b>4AMP-NO<sub>3</sub></b>	1893527
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2:1	<b>4AMP-SO<sub>4</sub></b>	1893529
	1:1, 1:2	<b>4AMP-HSO<sub>4</sub></b>	1893526
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	<b>4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A</b>	1893531
		<b>4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B</b>	1893532
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1:1, 2:1	<b>4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub></b>	1893530
HClO <sub>4</sub>	1:1	<b>4AMP-ClO<sub>4</sub></b>	1893533
kyselina šťavelová	1:1	<b>4AMP-OX·H<sub>2</sub>OX</b>	1893516
kyselina malonová	1:1	<b>4AMP-HMAL</b>	1893514
kyselina jantarová	1:1	<b>4AMP-HSUC</b>	1903224
kyselina glutarová	1:1	<b>4AMP-H<sub>2</sub>GLU</b>	1893515

### 3.2.1 Soli 4-aminopyrimidinia a adukty 4-aminopyrimidinu

#### 3.2.1.1 Kvantově-chemické výpočty

Molekula 4-aminopyrimidinu (obrázek 4 (A)) i kationt 4-aminopyrimidinia (obrázek 4 (B)) byly optimalizovány pomocí DFT metody (B3LYP) s bází 6-311+G(d,p). V obou případech odpovídá výsledná symetrie bodové grupě C<sub>1</sub>, nicméně v případě kationtu je NH<sub>2</sub> skupina jen velice málo vychýlena z roviny tvořené pyrimidinovým kruhem (odchylka 0,02°) a symetrie se tak blíží bodové grupě C<sub>s</sub>. Výsledné vazebné délky a úhly a jejich srovnání s hodnotami získanými RTG strukturní analýzou 4-aminopyrimidinu [85] a získaných materiálů obsahujících patřičné částice (kapitola 3.2.1.2) jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3. Pro nenabitou molekulu i kationt byly dále výpočtem stanoveny hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility (tabulky 4 a 5). V neposlední řadě byly výsledky kvantově-chemických výpočtů využity k interpretaci vibračních spekter získaných materiálů, vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.1 pro nenabitou molekulu a 2.2 pro kationt.



Obrázek 4: Optimalizovaná geometrie molekuly 4-aminopyrimidinu (A) a kationtu 4-aminopyrimidinia(1+) (B)

Tabulka 2: Vazebné délky a úhly v molekule 4-aminopyrimidinu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–C1	1,332	1,327(1) – 1,336(2)	N1–C1–N2	127,63	124,0(1) – 128,43(9)
C1–N2	1,333	1,314(2) – 1,333(1)	C1–N2–C2	116,67	116,22(9) – 117,4(1)
N2–C2	1,342	1,353(1) – 1,366(2)	N2–C2–C3	120,88	119,89(9) – 120,8(1)
C2–N3	1,366	1,324(2) – 1,336(1)	N2–C2–N3	116,76	117,5(1) – 118,32(9)
C2–C3	1,409	1,412(2) – 1,423(2)	C3–C2–N3	122,34	121,6(1) – 122,2(1)
C3–C4	1,381	1,354(2) – 1,366(1)	C2–C3–C4	116,61	117,35(9) – 118,0(1)
C4–N1	1,344	1,354(1) – 1,362(2)	C3–C4–N1	123,27	119,5(1) – 123,39(9)
			C4–N1–C1	114,93	114,38(9) – 120,2(1)

Tabulka 3: Vazebné délky a úhly v kationtu 4-aminopyrimidinia(1+)

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–C1	1,357	1,333(2) – 1,340(3)	N1–C1–N2	123,4	123,9(1) – 124,9(2)
C1–N2	1,298	1,302(4) – 1,315(2)	C1–N2–C2	118,5	116,7(1) – 118,3(3)
N2–C2	1,361	1,364(2) – 1,373(3)	N2–C2–C3	120,9	119,8(3) – 121,2(1)
C2–N3	1,327	1,289(5) – 1,324(2)	N2–C2–N3	116,5	116,6(2) – 118,7(3)
C2–C3	1,428	1,420(2) – 1,465(5)	C3–C2–N3	122,6	121,1(1) – 122,4(1)
C3–C4	1,359	1,337(5) – 1,357(2)	C2–C3–C4	117,7	115,3(3) – 118,4(1)
C4–N1	1,366	1,357(5) – 1,364(3)	C3–C4–N1	119,4	119,5(2) – 123,1(3)
			C4–N1–C1	120,2	118,0(3) – 120,3(1)

Z tabulek 2 a 3 je zřejmé, že vypočtené hodnoty vazebných délek a úhlů poměrně přesně odpovídají naměřeným hodnotám pro nenabitou molekulu i kationt. V případě nenabitě molekuly i kationtu dochází k největší odchylce u vazby C2–N3 (0,042 a 0,038 Å). K největší úhlové odchylce dochází v případě nenabitě molekuly u úhlu C4–N1–C1 (6,3°) a v případě kationtu u úhlu C3–C4–N1 (3,7°).

Tabulka 4: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita 4-aminopyrimidinu

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-1,26	0,78	0,22
Celkový dipólový moment $\mu = 3,82$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,34 \cdot 10^{-23}$	$-8,04 \cdot 10^{-26}$	$1,08 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$4,04 \cdot 10^{-26}$	$7,18 \cdot 10^{-27}$	$5,96 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$2,21 \cdot 10^{-30}$	$-1,59 \cdot 10^{-31}$	$-5,75 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$-1,94 \cdot 10^{-32}$	$5,95 \cdot 10^{-32}$	$1,08 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$4,02 \cdot 10^{-33}$	$-2,28 \cdot 10^{-31}$	$1,59 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$5,19 \cdot 10^{-32}$	$\beta_{tot} = 1,41 \cdot 10^{-30}$		

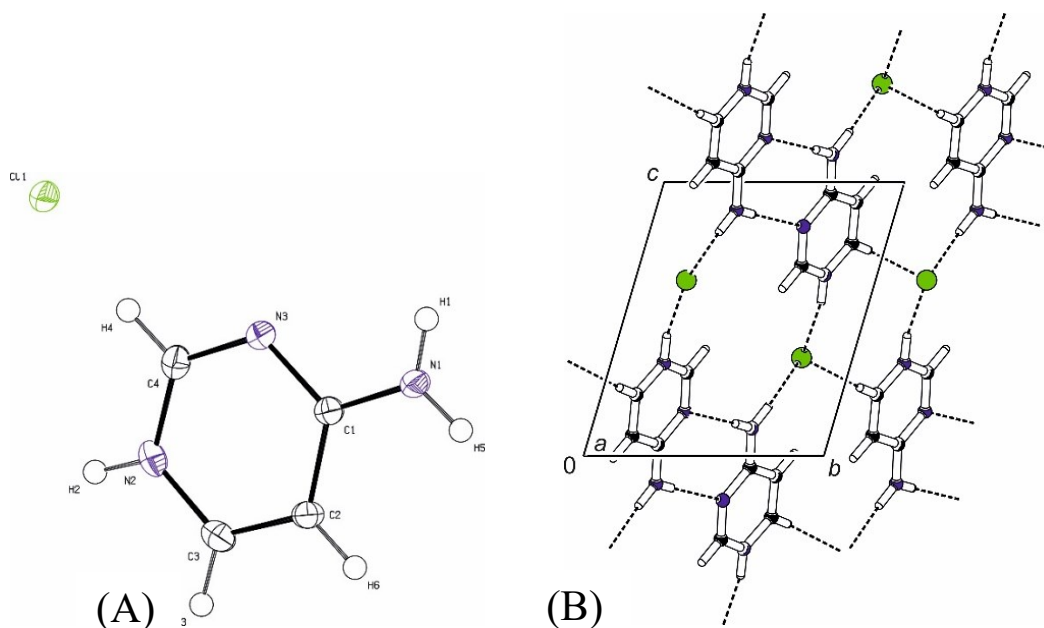
Tabulka 5: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita kationtu 4-aminopyrimidinia

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-0,53	0,70	0,0006
Celkový dipólový moment $\mu = 2,2359$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,33 \cdot 10^{-23}$	$-2,64 \cdot 10^{-26}$	$9,32 \cdot 10^{-24}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$5,90 \cdot 10^{-29}$	$-4,42 \cdot 10^{-29}$	$5,03 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-2,01 \cdot 10^{-30}$	$-5,80 \cdot 10^{-32}$	$5,96 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$-1,98 \cdot 10^{-31}$	$-3,52 \cdot 10^{-34}$	$6,09 \cdot 10^{-35}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$6,52 \cdot 10^{-35}$	$9,47 \cdot 10^{-32}$	$8,98 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$-1,56 \cdot 10^{-34}$	$\beta_{tot} = 1,33 \cdot 10^{-30}$		

Vypočtená hodnota celkové hyperpolarizibility pro nenabitou molekulu i kationt dosahuje téměř dvojnásobku hodnoty pro močovinu (B3LYP/6-311G;  $\beta_{tot} = 7,80 \cdot 10^{-31}$  e.s.u.), která je využívána jako standard. S protonizací dochází k mírnému poklesu hyperpolarizibility, nicméně pro potenciální aplikace v oblasti nelineární optiky je vhodná nenabitá molekula i kationt.

### 3.2.1.2 RTG strukturní analýza

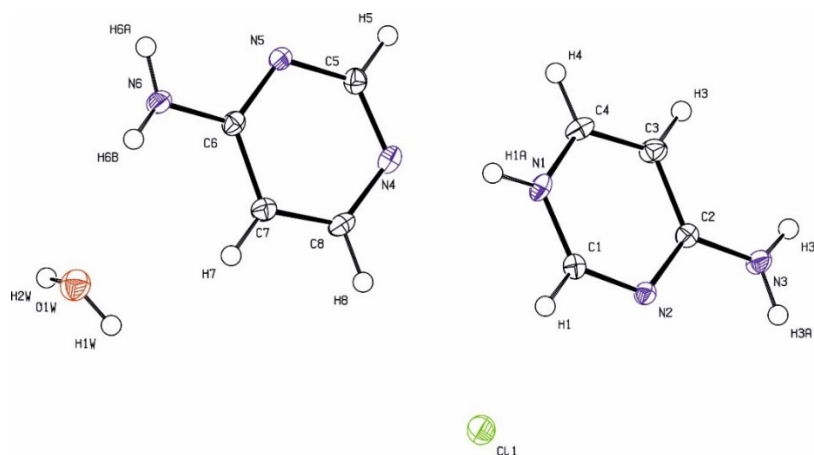
Chlorid 4-aminopyrimidinia (1+) **4AMP-Cl** (obrázek 5) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P-1$  a tvoří vrstevnatou strukturu. Ta je tvořena centrosymetrickými páry kationtů vázaných rovnoběžnými páry vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots N$  (3,035(2) Å) mezi amino skupinami a dusíkovými atomy pyrimidinového kruhu za tvorby osmičlenného cyklu s deskriptorem  $R_2^2(8)$  (obrázek 5). Tyto páry dále tvoří vodíkové vazby  $N-H\cdots Cl$  (3,049(1) a 3,244(1) Å) a  $C-H\cdots Cl$  (3,530(1) Å) ke chloridovým aniontům. Každý anion je zapojen do tří vodíkových vazeb – jedné ke zbývajícimu vodíku amino skupiny, jedné k protonizovanému dusíku pyrimidinového kruhu a jedné k C-H skupině kruhu a zbývajících vazebných motivů lze popsat deskriptory  $R_4^2(10)$  a  $R_4^4(16)$  (obrázek 5). Chloridové anionty leží mimo rovinu tvořenou kationty a mezi sousedními vrstvami nevznikají žádné vodíkové vazby.



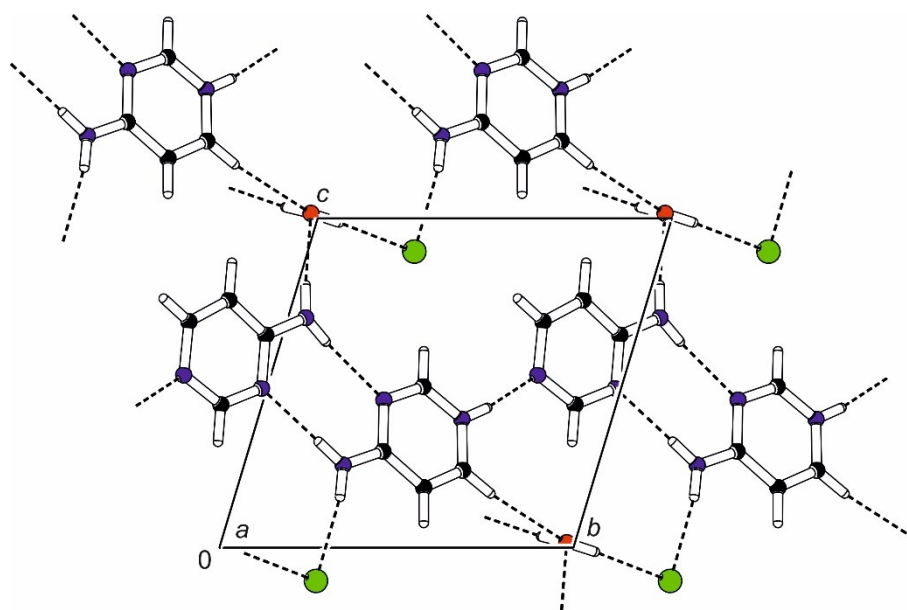
Obrázek 5: Nezávislá část **4AMP-Cl** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) a uspořádání v krystalu (B)

Chlorid 4-aminopyrimidinia(1+) – 4-aminopyrimidin (1/1) **(4AMP)<sub>2</sub>-Cl** (obrázek 6) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P-1$ . Ve struktuře dochází k párování bází za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  s délkami vazeb  $N-H\cdots N$  2,931(2) a 3,050(2) Å obdobně jako u **4AMP-Cl**, ovšem v tomto případě se páruje vždy jeden kationt 4-aminopyrimidinia s jednou neprotonizovanou molekulou (obrázek 7). Tyto páry jsou propojeny vodíkovou vazbou  $N-H\cdots N$  (2,712(2) Å) do řetězců  $C_3^3(10)[R_2^2(8)]$ , které tvoří spolu s chloridovými anionty a krystalovou vodou vrstvy (obrázek 7). Každý kationt v rámci vrstvy tvoří jednu vodíkovou vazbu  $N-H\cdots Cl$  (3,201(1) Å) a jednu vazbu  $C-H\cdots O$  (3,477(2) Å) a každá nenabitá molekula tvoří jednu vazbu  $N-H\cdots O$  (2,935(2) Å) a jednu vazbu  $C-H\cdots Cl$  (3,564(2) Å). V rámci vrstev dále dochází ke vzniku cyklu  $R_4^4(13)$  a sousední vrstvy jsou propojeny vodíkovými vazbami  $O-H\cdots Cl$  (3,182(1) – 3,206(1) Å) za vzniku osmičlenného cyklu  $R_2^2(8)$  tvořeného dvěma chloridovými anionty a dvěma molekulami vody.



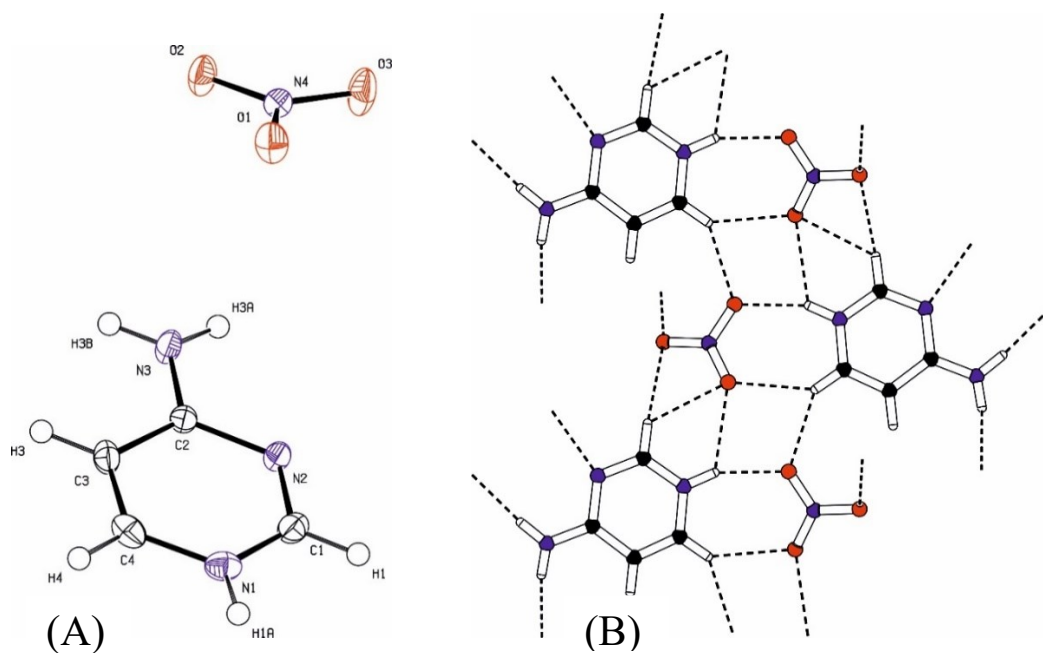


Obrázek 6: Nezávislá část  $(4AMP)_2-Cl$  s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

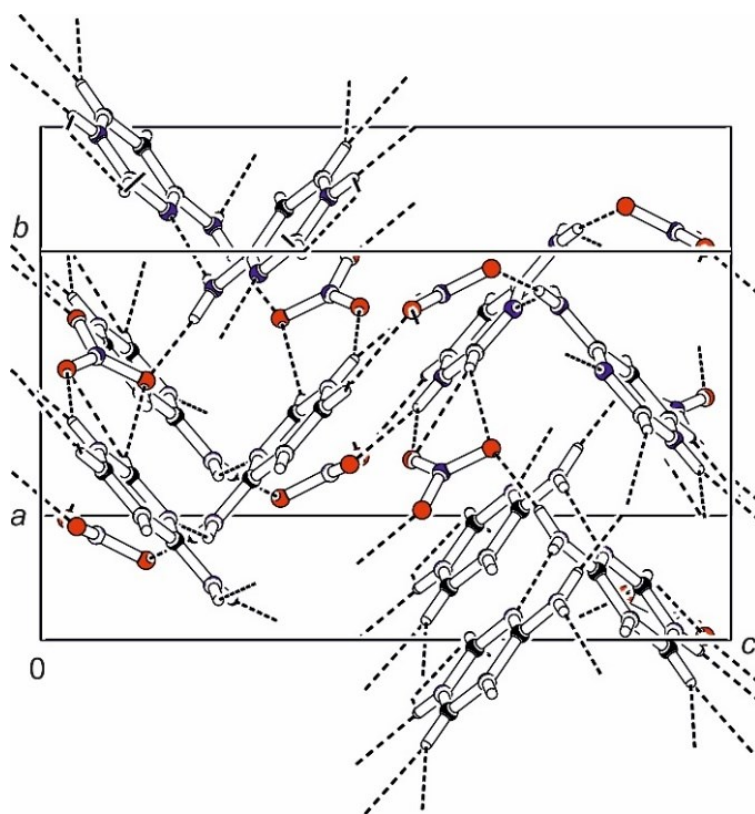


Obrázek 7: Uspořádání v krystalu  $(4AMP)_2-Cl$

Dusičnan 4-aminopyrimidinia(1+)  $4AMP-NO_3$  (obrázek 8 (A)) krystalizuje v ortorombické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $Pbca$ . Ionty ve struktuře tvoří ploché pásy ve směru osy  $a$  propojené vodíkovými vazbami tak, že každý anion tvoří vodíkové vazby  $N-H\cdots O$  (2,857(2) – 3,069(2) Å) a  $C-H\cdots O$  (3,100(2) – 3,387(2) Å) ke třem různým kationtům (obrázek OAC (B)). S jedním tvoří vazby  $N-H\cdots O$  a  $C-H\cdots O$  za vzniku cyklu  $R_2^2(7)$ , s druhým tvoří větvenou vazbu  $O\cdots(CH)\cdots O$  a lineární vazbu  $N-H\cdots O$  za vzniku cyklů  $R_1^2(4)$  a  $R_2^1(5)$  a se třetím pouze jednu vazbu  $C-H\cdots O$  (obrázek 8 (B)). Tyto pásy jsou vzájemně propojeny vazbou  $N-H\cdots O$  (2,927(2) Å) mezi anionem a amino skupinou kationtu a vazbou  $N-H\cdots N$  (3,026(2) Å) za tvorby nekonečných řetězců kationtů ve směru osy  $a$ , které lze popsat deskriptorem  $C_2^2(8)$ . Roviny tvořené pyrimidinovými kruhy sousedících kationtů jsou navzájem kolmé, což vede ke komplexnímu trojrozměrnému uspořádání v krystalu (obrázek 9).

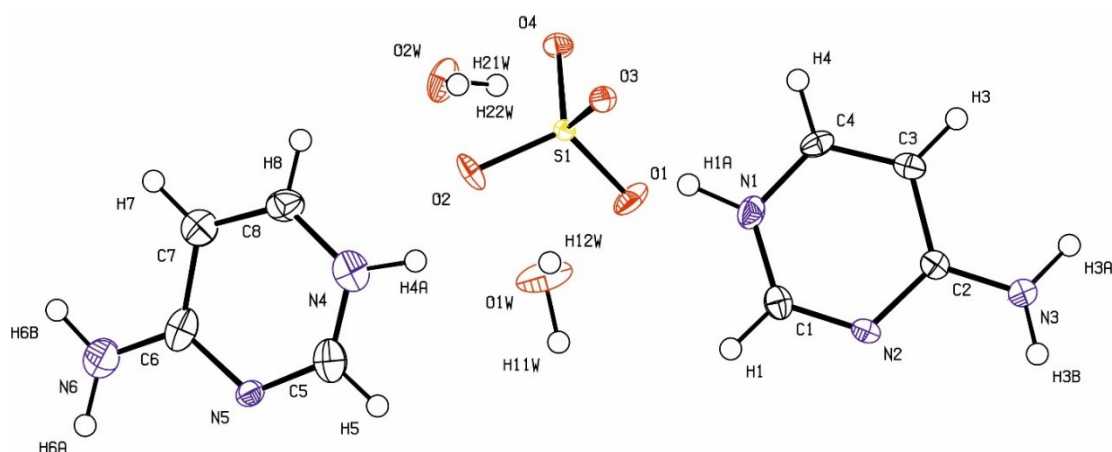


Obrázek 8: Nezávislá část  $4AMP-NO_3$  s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) detail uspořádání ve struktuře (B)

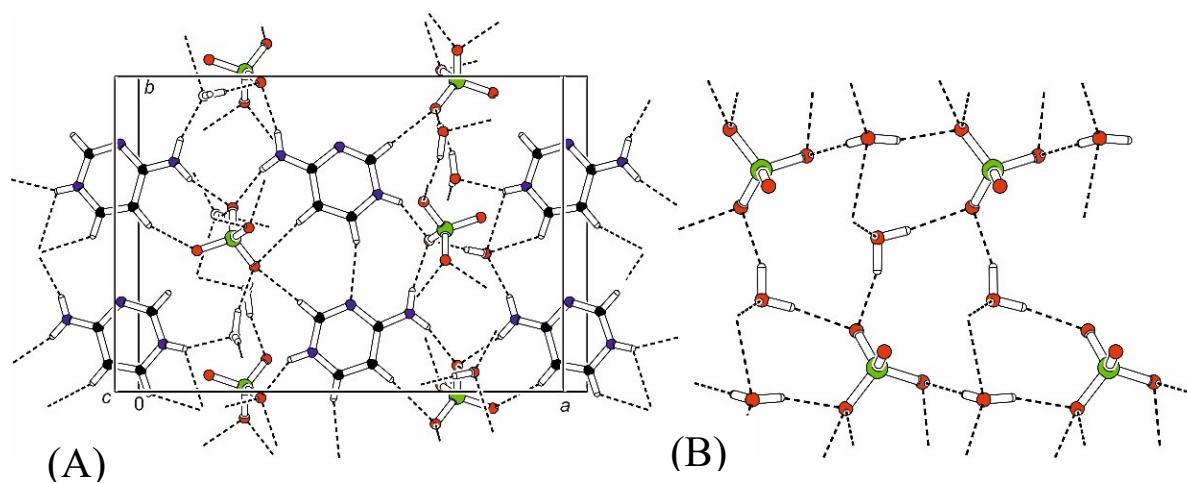


Obrázek 9: Uspořádání v krystalu  $4AMP-NO_3$

Struktura dihydrátu síranu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-SO<sub>4</sub>** (obrázek 10) byla upřesněna jako nemerohedrické dvojče se zastoupením dvou částí v poměru 0.621:0.379. **4AMP-SO<sub>4</sub>** krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/c$ . Síranové anionty spolu s molekulami vody tvoří řetězce  $C_2^2(6)$  propojené vodíkovými vazbami O–H···O (2,780(4) a 2,854(3) Å) ve směru osy  $c$ , které jsou dále propojeny do párů dalšími molekulami vody motivem  $D_1^2(5)$  a tvoří tak oddělené pásy ve směru roviny  $bc$  (obrázek 11 (B)). Kationty ve struktuře tvoří dvě rozdílné sady a nachází se mezi aniontovými pásy. Kationty jedné sady jsou orientovány rovnoběžně, tvoří vodíkové vazby N–H···O (2,837(4) – 2,954(5) Å) a C–H···O (3,093(4) – 3,384(4) Å) k aniontům a molekulám vody za vzniku cyklů  $R_2^1(5)$  a  $R_2^2(8)$  a jednoduchého motivu s deskriptorem  $D$ , zatímco kationty druhé sady tvoří vazby N–H···O (2,751(3) – 2,912(4) Å) a C–H···O (3,216(4) – 3,524(4) Å) pouze k aniontům za vzniku cyklů  $R_2^2(8)$ ,  $R_3^2(8)$  a  $R_3^3(9)$  a jsou vzájemně propojeny do řetězce  $C(5)$  slabou vodíkovou vazbou C–H···N (3,405(4) Å). Amino skupiny kationtů obou sad pak tvoří spolu s anionty a vodou cykly  $R_3^3(10)$ . Mezi aromatickými systémy nedochází k  $\pi$ - $\pi$  interakci.

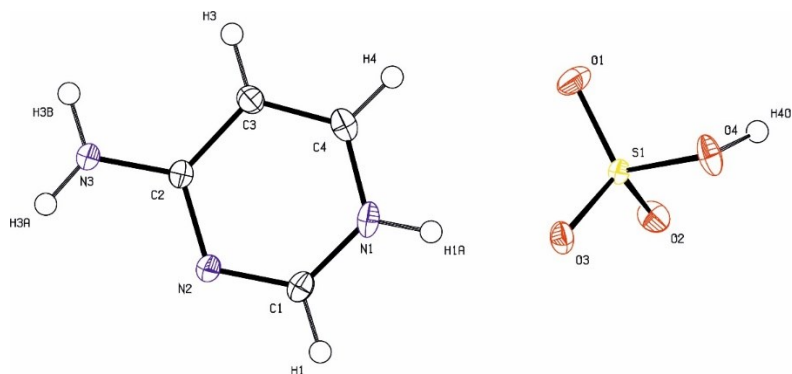


Obrázek 10: Nezávislá část **4AMP-SO<sub>4</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

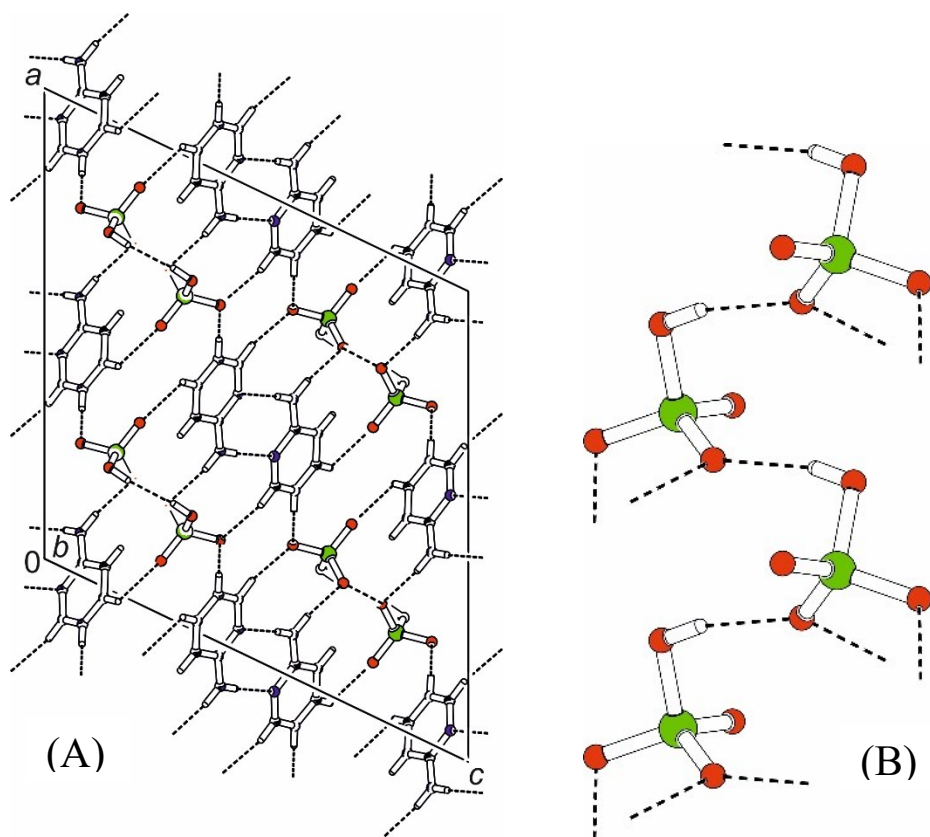


Obrázek 11: Uspořádání v krystalu **4AMP-SO<sub>4</sub>** (A) a dvojrozměrná síť tvořená anionty a molekulami vody (B)

Hydrogensíran 4-aminopyrimidinia (1+) **4AMP-HSO<sub>4</sub>** (obrázek 12) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *C2/c*. Hydrogensíranové anionty jsou propojeny do řetězců *C*(4) ve směru osy *b* pomocí vodíkových vazeb O–H···O (2,662(2) Å) (obrázek 13 (B)). Kationty 4-aminopyrimidinia tvoří centrosymetrické páry za vzniku cyklu *R*<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) s délkou vazby N–H···N 3,015(2) Å obdobně jako ve struktuře **4AMP-Cl** a tyto páry pak spojují jednotlivé řetězce aniontů pomocí vodíkových vazeb typu N–H···O (2,770(2) – 2,903(2) Å) a C–H···O (3,103(2) – 3,305(2) Å) za vzniku cyklů *R*<sub>4</sub><sup>2</sup>(10) a *R*<sub>4</sub><sup>4</sup>(14). Páry kationtů jsou uspořádány rovnoběžně do sloupců ve směru osy *b* a tyto sloupce tvoří spolu s řetězcí aniontů šachovnicové uspořádání v rovině *ac* (obrázek 13 (A)).

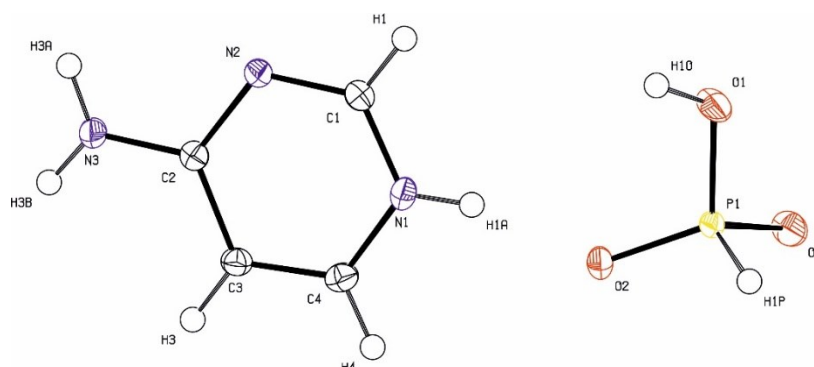


Obrázek 12: Nezávislá část **4AMP-HSO<sub>4</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

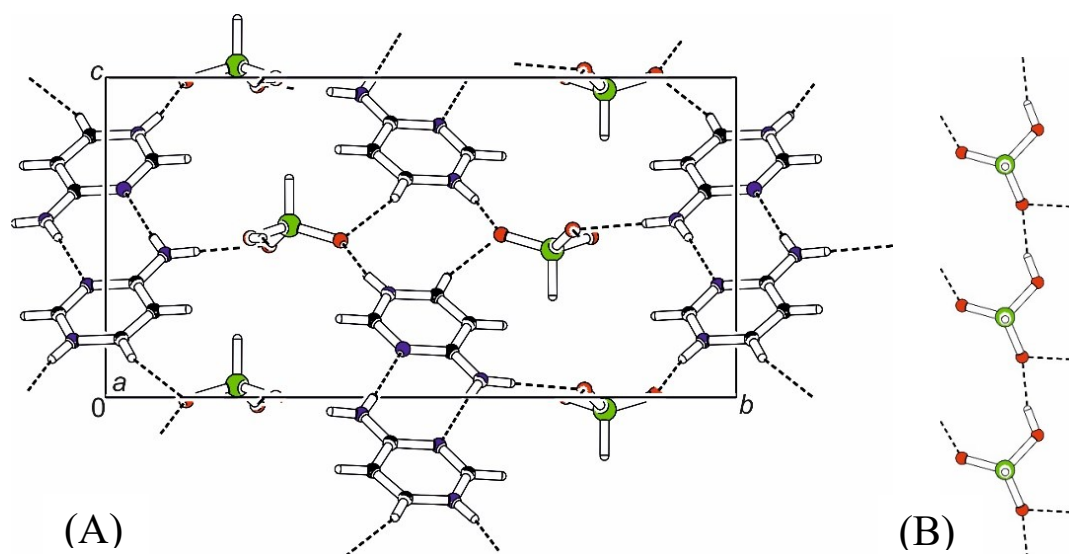


Obrázek 13: Uspořádání v krystalu **4AMP-HSO<sub>4</sub>** (A) a řetězec tvořený anionty (B)

Hydrogenfosforitan 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** (obrázek 14) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P2<sub>1</sub>/m*. Hydrogenfosforitanové anionty jsou uspořádány do řetězců *C*(4) ve směru osy *a* propojených vodíkovými vazbami O–H···O (2,592(1) Å) (obrázek 15 (B)). Obdobně jako v případě **4AMP-HSO<sub>4</sub>** a **4AMP-Cl**, i zde dochází k párování kationtů 4-aminopyrimidinia za vzniku cyklu *R*<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) (obrázek OAJ (A)) s délkou vazby N–H···N 3,016(2) Å. Vzniklé páry pak propojují aniontové řetězce pomocí vodíkových vazeb N–H···O (2,601(2) – 2,841(2) Å) a C–H···O (3,225(2) Å) za vzniku cyklů *R*<sub>4</sub><sup>2</sup>(10). Obdobně jako v případě **4AMP-SO<sub>4</sub>** se ve struktuře střídají kationtové a aniontové vrstvy rovnoběžné s rovinou *ac* (obrázek 15 (A)). Kationty v rámci jedné vrstvy jsou orientovány rovnoběžně, ale nedochází mezi nimi k  $\pi$ - $\pi$  interakci.

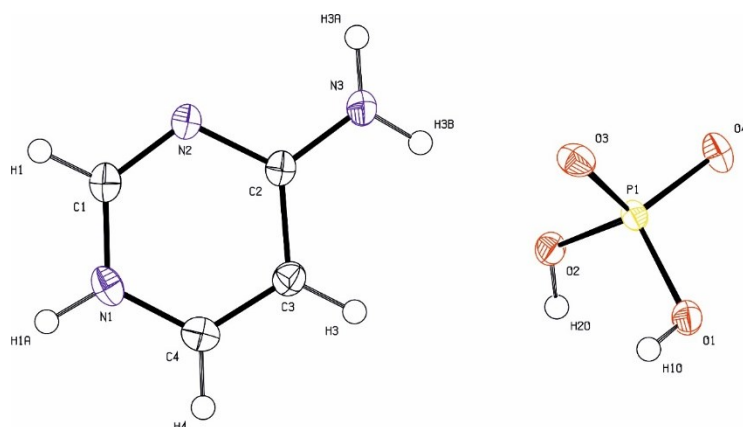


Obrázek 14: Nezávislá část **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

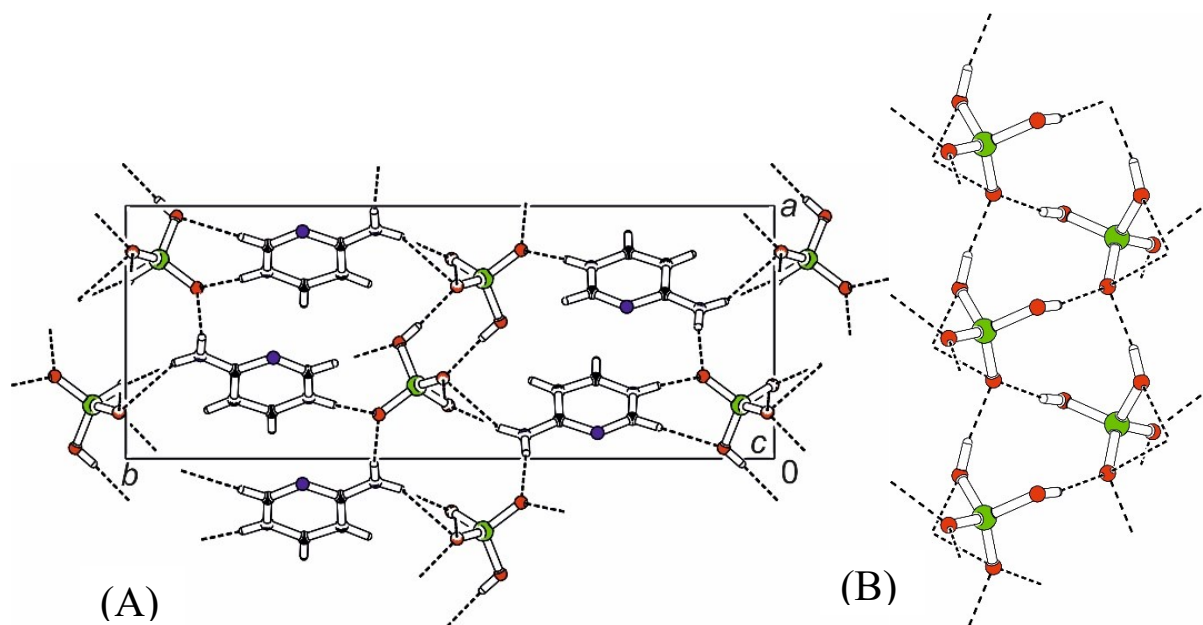


Obrázek 15: Uspořádání v krystalu **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** (A) a řetězec tvořený anionty (B)

První z dihydrogenfosforečnanů 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** (obrázek 16) krystalizuje v ortorombické krystalové soustavě s necentrosymetrickou prostorovou grupou *Pna*2<sub>1</sub>. Hlavním rysem struktury **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** jsou dvojité řetězce složené z cyklů  $R_3^3(10)$  tvořených dihydrogenfosforečnanovými anionty propojenými pomocí vodíkových vazeb typu O–H···O (2,576(2) – 2,589(2) Å) (obrázek 17 (B)). Kationty 4-aminopyrimidinia v tomto případě slouží pouze jako donory vodíkových vazeb typu N–H···O (2,585(2) – 3,174(2) Å) a C–H···O (3,431(2) Å) ke kyslíkovým atomům aniontů a vzájemně neinteragují. Každý kationt tvoří jednu větvenou vodíkovou vazbu O···(NH)···O za vzniku cyklu  $R_1^2(4)$  a tři lineární vodíkové vazby, z nichž dvě tvoří se dvěma anionty cyklus  $R_3^3(11)$ . Opět zde dochází k tvorbě kationtových a aniontových vrstev rovnoběžných s rovinou *ac* a kationty ve vrstvách jsou orientovány rovnoběžně (obrázek 17 (A)).

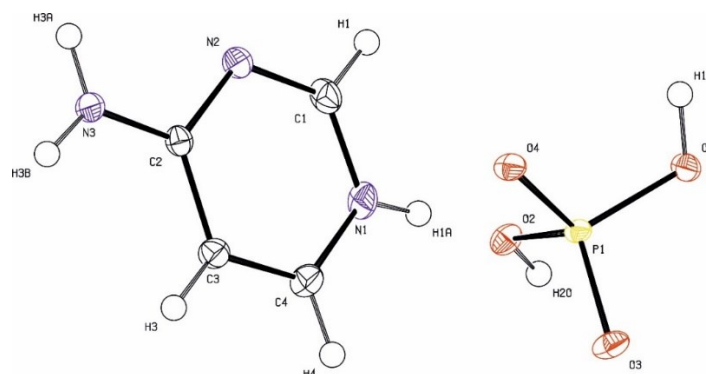


Obrázek 16: Nezávislá část **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

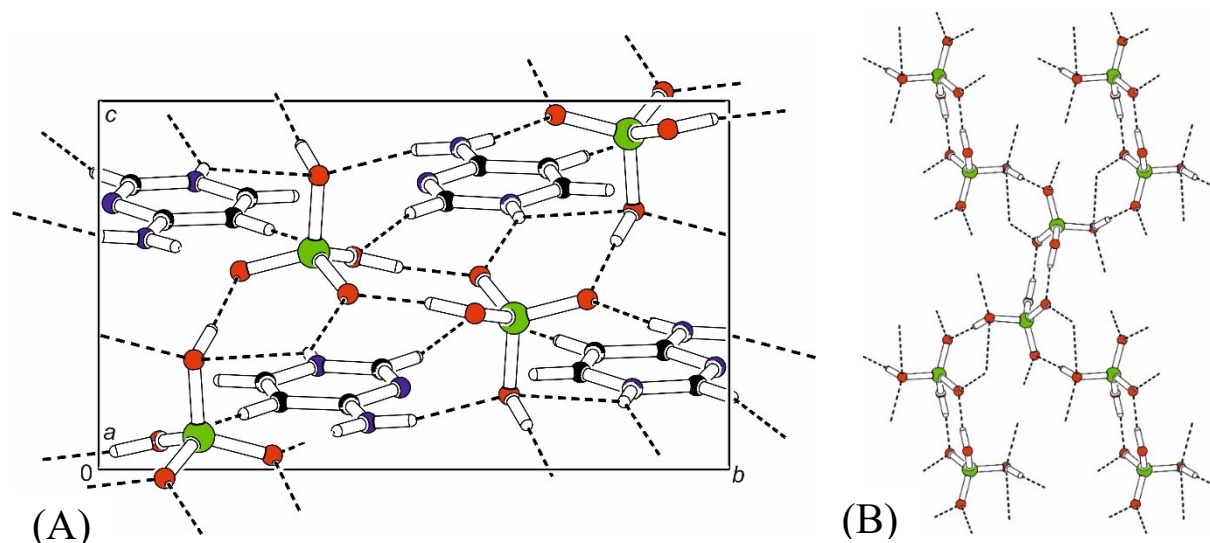


Obrázek 17: Uspořádání v krystalu **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** (A) a aniontový řetězec přítomný ve struktuře (B)

Druhý z dihydrogenfosforečnanů 4-aminopyrimidina(1+) **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** (obrázek 18) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/c$ . Ve struktuře **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** tvoří dihydrogenfosforečnanové kationty centrosymetrické páry vázané vodíkovými vazbami typu O–H···O (2,532(1) Å) za vzniku osmičlenného cyklu  $R_2^2(8)$ . Tyto páry jsou dalšími vodíkovými vazbami typu O–H···O (2,528(1) Å) propojeny do vrstev rovnoběžných s rovinou  $bc$  (obrázek 19 (B)). Mezi vrstvami se pak nachází rovnoběžně uspořádané kationty 4-aminopyrimidinia, které je spojují pomocí vodíkových vazeb N–H···O (2,766(1) – 2,951(1) Å) a C–H···O (3,312(2) – 3,502(2) Å) (obrázek 19 (A)). Mezi kationty a anionty dochází ke vzniku cyklů  $R_3^2(7)$ ,  $R_2^2(8)$  a  $R_4^4(12)$ .

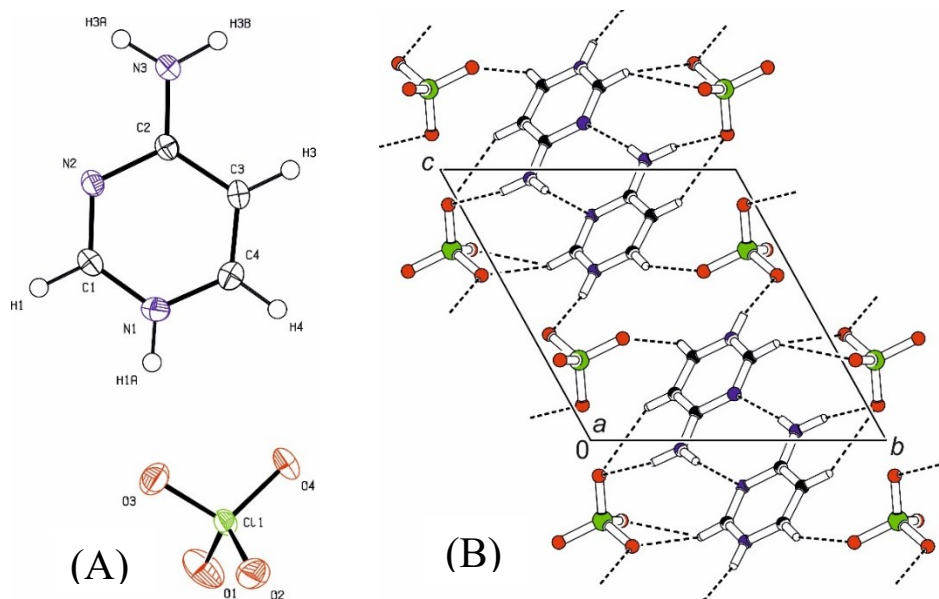


Obrázek 18: Nezávislá část **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti



Obrázek 19: Uspořádání v krystalu **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** (A) a aniontová síť přítomná ve struktuře (B)

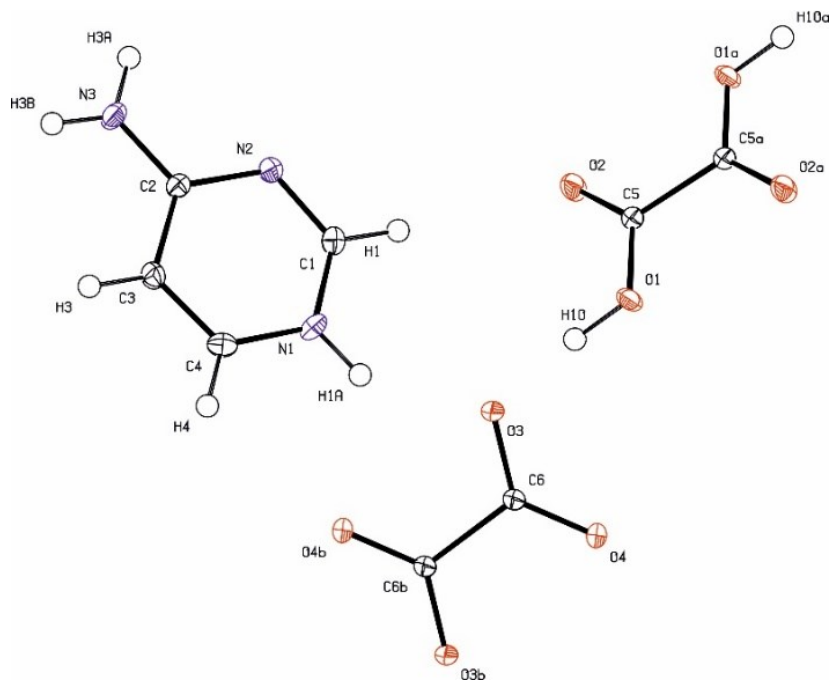
Chloristan 4-aminopyrimidina(1+) **4AMP-ClO<sub>4</sub>** (obrázek 20 (A)) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P-1$ . Kationty ve struktuře tvoří centrosymetrické páry v obvyklém uspořádání za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  s délkou vazby N–H···N 3,066(2) Å. Každý kationt je dále vázán k pěti aniontům za vzniku cyklů  $R_1^2(4)$  a  $R_2^1(6)$  (obrázek 20 (B)). Celkově tvoří k aniontům dvě vazby N–H···O (2,869(2) a 3,114(3) Å), jednu vazbu C–H···O (3,305(2) Å) a dvě větvené vazby O···(CH)···O (3,158(2) – 3,344(3) Å).



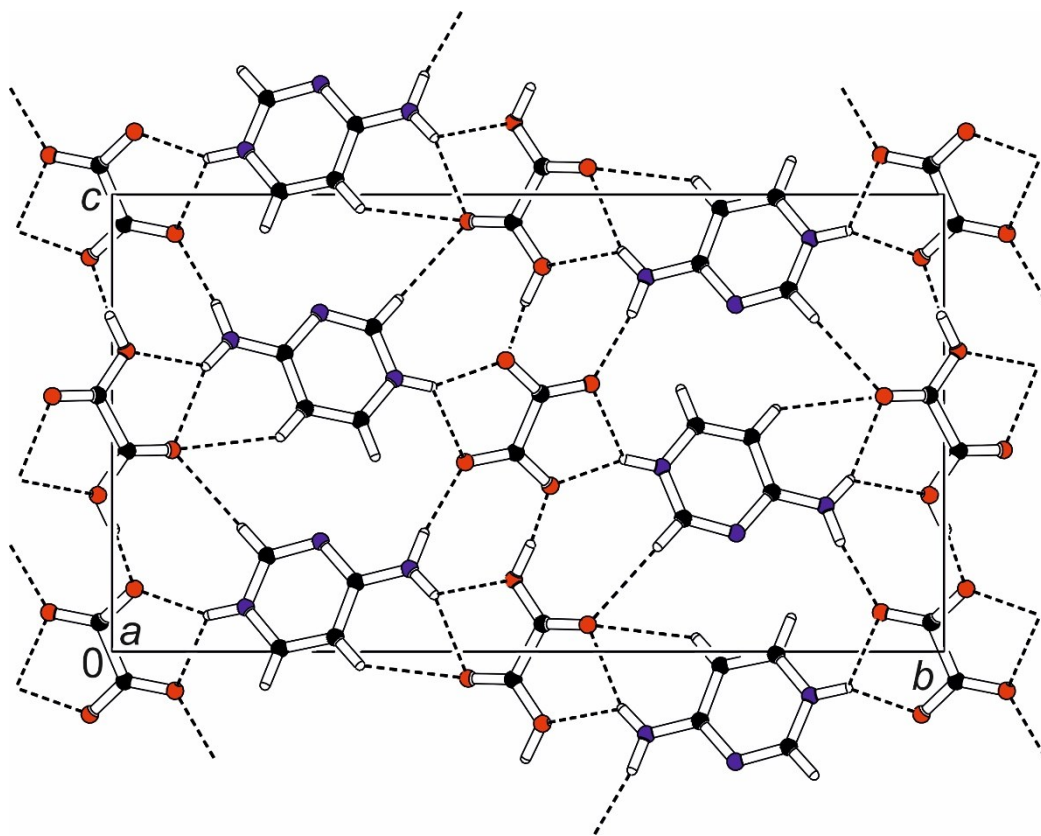
Obrázek 20: Nezávislá část **4AMP-ClO<sub>4</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) a uspořádání v krystalu (B)

Adiční sloučenina oxalát 4-aminopyrimidinia(1+) – kyselina šťavelová (1/1) **4AMP-OX·H<sub>2</sub>OX** (obrázek 21) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/m$ . Struktura je tvořena kationty 4-aminopyrimidinia, oxalátovými anionty a nenabíými molekulami kyseliny šťavelové. Anionty a nenabité molekuly kyseliny tvoří řetězce  $C_2^2(10)$  propojené silnou vodíkovou vazbou typu O–H $\cdots$ O (2,477(1) Å) (obrázek 22). V důsledku tvorby této krátké vodíkové vazby jsou karboxylové skupiny oxalátových aniontů nesymetrické, s délkou vazby C–O 1,276(1) Å pro kyslíkový atom zapojený do řetězce a 1,236(1) Å pro kyslíkový atom který tvoří vodíkové vazby jen ke kationtům. Anionty i nenabité molekuly kyseliny tvoří větvené vodíkové vazby O $\cdots$ (NH) $\cdots$ O (2,721(1) – 3,043(1) Å) ke kationtům za vzniku cyklů  $R_1^2(5)$ . Kationty jsou dále vázány k aniontům vodíkovou vazbou N–H $\cdots$ O (2,878(1) Å) a k nenabíým molekulám kyseliny slabými vazbami C–H $\cdots$ O (3,351(1) – 3,409(1) Å) za vzniku cyklů  $R_2^1(6)$ ,  $R_2^3(8)$  a  $R_3^2(9)$ . Roviny oxalátových aniontů a molekul kyseliny šťavelové jsou vůči sobě natočeny o 50°, což vede k tvorbě trojrozměrného systému vodíkových vazeb procházejícího celým krystalem.



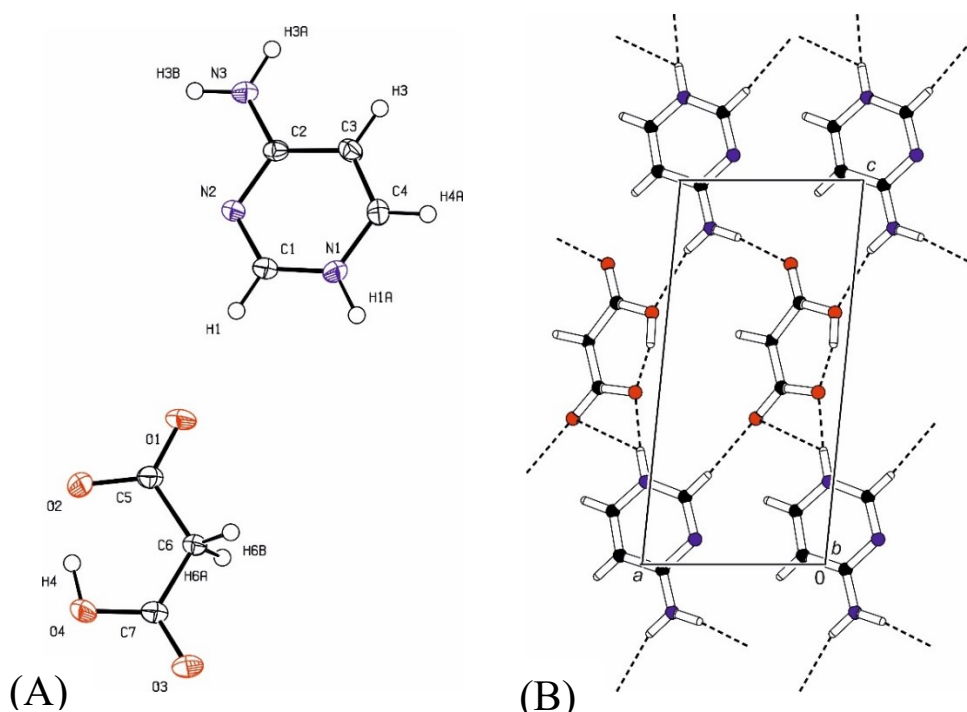


Obrázek 21: Nezávislá část  $4AMP-OX \cdot H_2OX$  s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti



Obrázek 22: Uspořádání v krystalu  $4AMP-OX \cdot H_2OX$

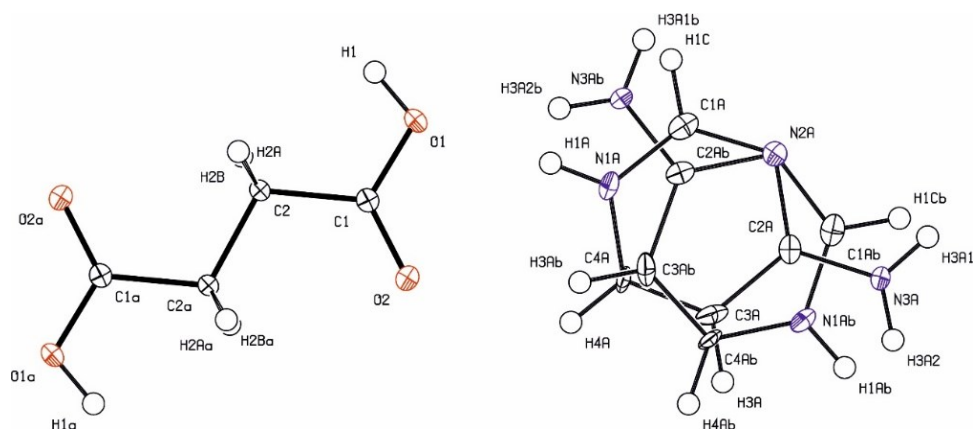
Hydrogenmalonát 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-HMAL** (obrázek 23 (A)) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P\bar{1}$ . Ve struktuře tvoří hydrogenmalonátový aniont intramolekulární vodíkovou vazbu O–H $\cdots$ O (2,434 (1) Å) za vzniku šestičlenného cyklu  $S(6)$  (obrázek 23 (B)). Vlivem tvorby krátké intramolekulární vodíkové vazby jsou délky vazeb C–O pro oba zúčastněné atomy kyslíku vzájemně velmi blízké (1,294(2) a 1,305(2) Å) a výrazně větší než délka vazby C5–O1 (1,222(2) Å). Anionty jsou spolu s kationty 4-aminopyrimidinia propojeny do řetězců ve směru osy  $c$  tak, že každý aniont tvoří s jedním kationtem větvenou vodíkovou vazbu O $\cdots$ (NH) $\cdots$ O (2,739(1) a 3,212(2) Å) za vzniku cyklu  $R_1^2(4)$  a s druhým vazbu N–H $\cdots$ O (3,075(2) Å) a C–H $\cdots$ O (3,202(2) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$ . Tyto řetězce jsou propojeny do vrstev rovnoběžných s rovinou  $ac$  pomocí vodíkových vazeb N–H $\cdots$ O (2,933(2) Å) a C–H $\cdots$ O (3,209(2) Å). Kationty v sousedících vrstvách jsou poměrně blízko sebe (vzdálenost C1–C1 $_b$  3,218 Å), což poukazuje na  $\pi$ – $\pi$  interakci mezi aromatickými systémy.



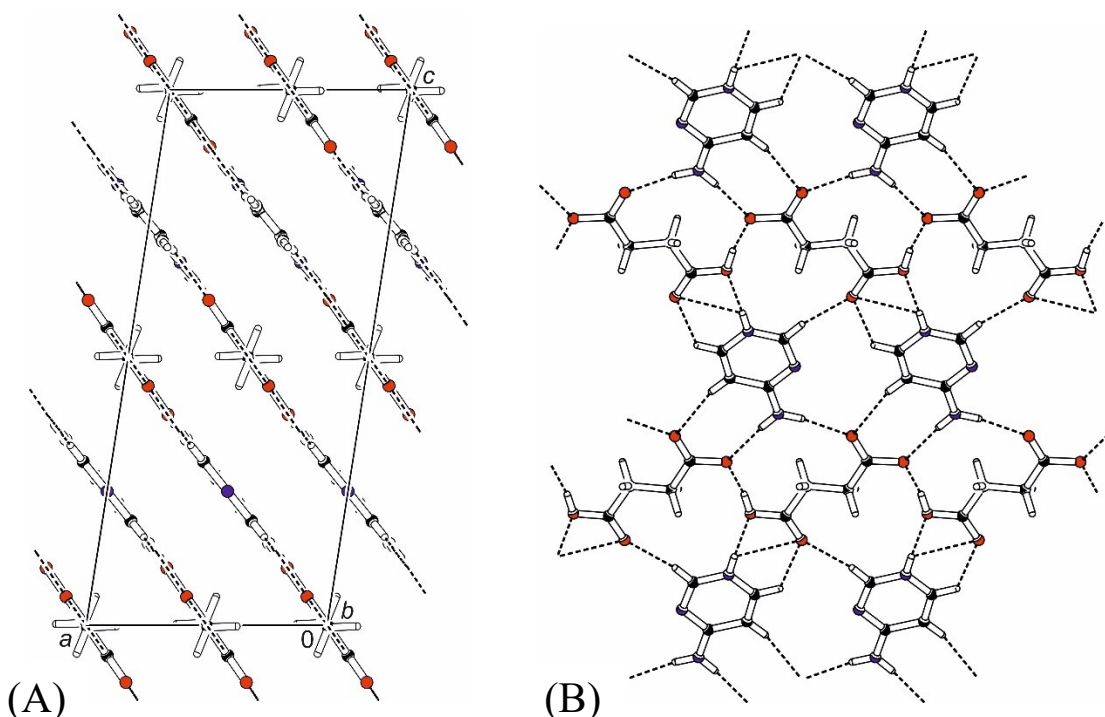
Obrázek 23: Nezávislá část **4AMP-HMAL** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) a uspořádání v krystalu (B)

Hydrogensukcinát 4-aminopyrimidinia **4AMP-HSUC** (obrázek 24) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $C2/c$ . Kationty se ve struktuře vyskytují ve dvou různých orientacích a vodíkové atomy karboxylových skupin zaujímají dvě různé pozice s okupačním faktorem 50%. Hydrogensukcinátové anionty tvoří ve struktuře řetězce ve směru osy  $b$  propojené vodíkovou vazbou O–H $\cdots$ O (2,475(1) Å) (obrázek 25 (B)) se zapojením disorderovaných atomů vodíku. Kationty pak propojují řetězce do vrstev pomocí vazeb N–H $\cdots$ O (2,858(2) – 3,108(2) Å) a C–H $\cdots$ O (3,030(7) – 3,348(7) Å) (obrázek 25 (A) a (B)). Deprotonizovaná karboxylová skupina kyseliny tvoří s kationtem cyklus  $R_2^2(8)$  a protonizovaná skupina tvoří cykly  $R_1^2(3)$  a  $R_2^1(5)$ . Centrosymetrické uspořádání s

prostorovou grupou  $C2/c$  bylo také potvrzeno měřením generování druhé harmonické frekvence. Vrstva přítomná ve struktuře je vyobrazena na obrázku 25 (B) s tím, že kationty a vodíkové atomy jsou pro přehlednost zafixovány pouze v jedné z možných poloh.

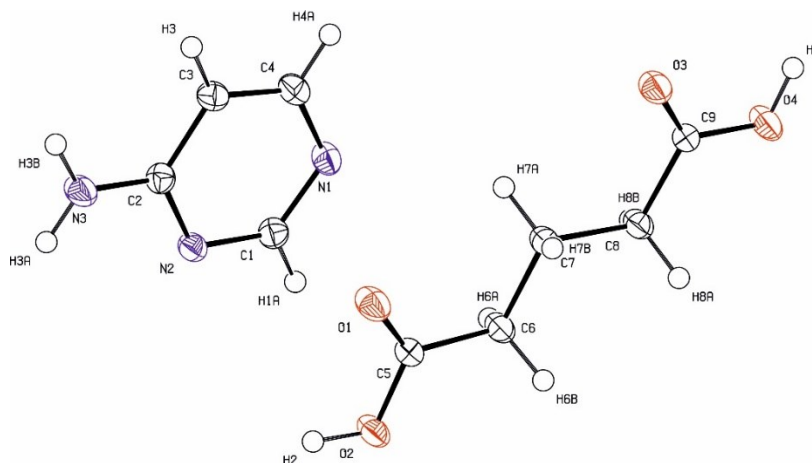


Obrázek 24: Nezávislá část **4AMP-HSUC** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

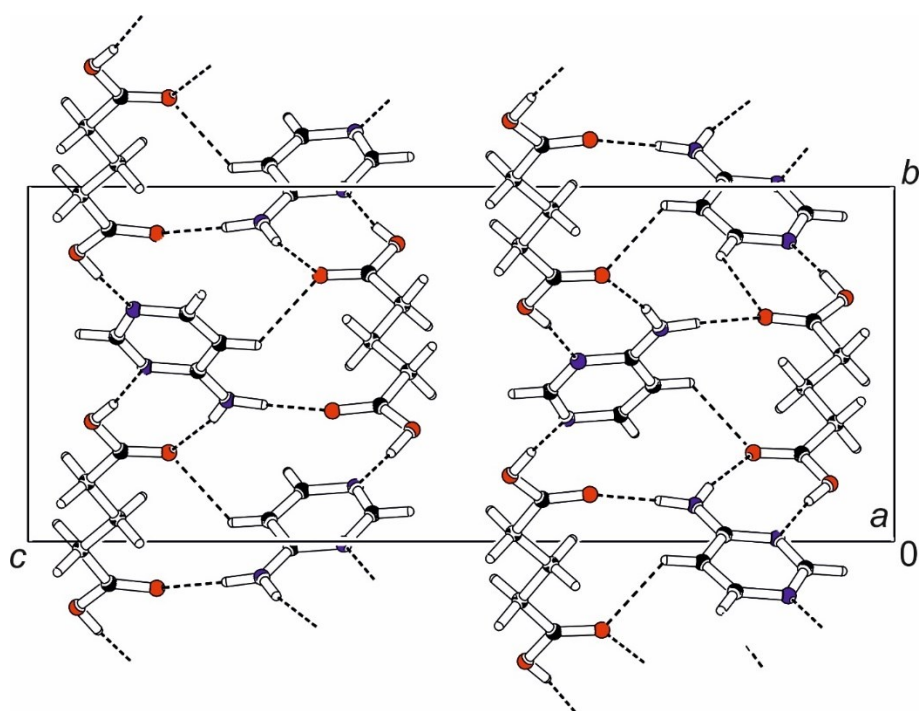


Obrázek 25: Uspořádání v krystalu **4AMP-HSUC** (A) a vrstva přítomná ve struktuře (B)

Adukt 4-aminopyrimidin – kyselina glutarová (1/1) **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** (obrázek 26) krystalizuje v ortorombické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_12_12_1$ . Ve struktuře tvoří molekuly 4-aminopyrimidinu a kyseliny glutarové řetězce  $C_2^2(12)$  vázané pomocí vodíkových vazeb typu N–H $\cdots$ O (2,904(2) Å), O–H $\cdots$ N (2,633(2) – 2,669(2) Å) a C–H $\cdots$ O (3,113(2) Å) tak, že vždy jedna karboxylová skupina kyseliny tvoří s molekulou 4-aminopyrimidinu cyklus  $R_2^2(7)$  a druhá tvoří cyklus  $R_2^2(8)$ . Tyto řetězce jsou uspořádány do vrstev tak, že každou vrstvu tvoří dvě sady navzájem téměř kolmých řetězců propojené pomocí vodíkových vazeb N–H $\cdots$ O (2,907(2) Å) a C–H $\cdots$ O (3,179(2) Å) (obrázek 27). Mezi vrstvami nedochází ke vzniku žádných vodíkových vazeb.



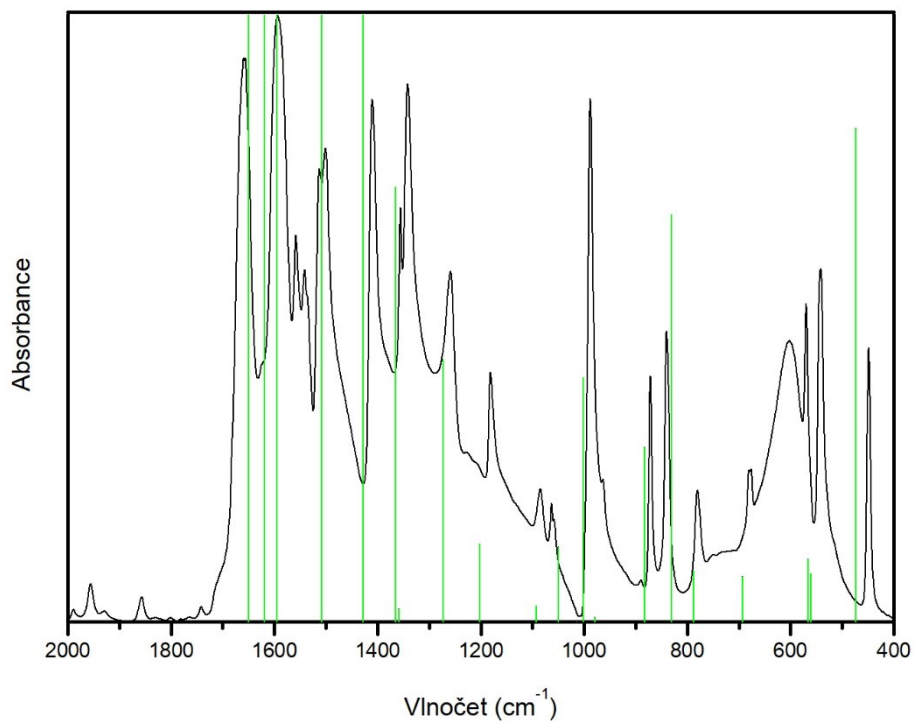
Obrázek 26: Nezávislá část **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti



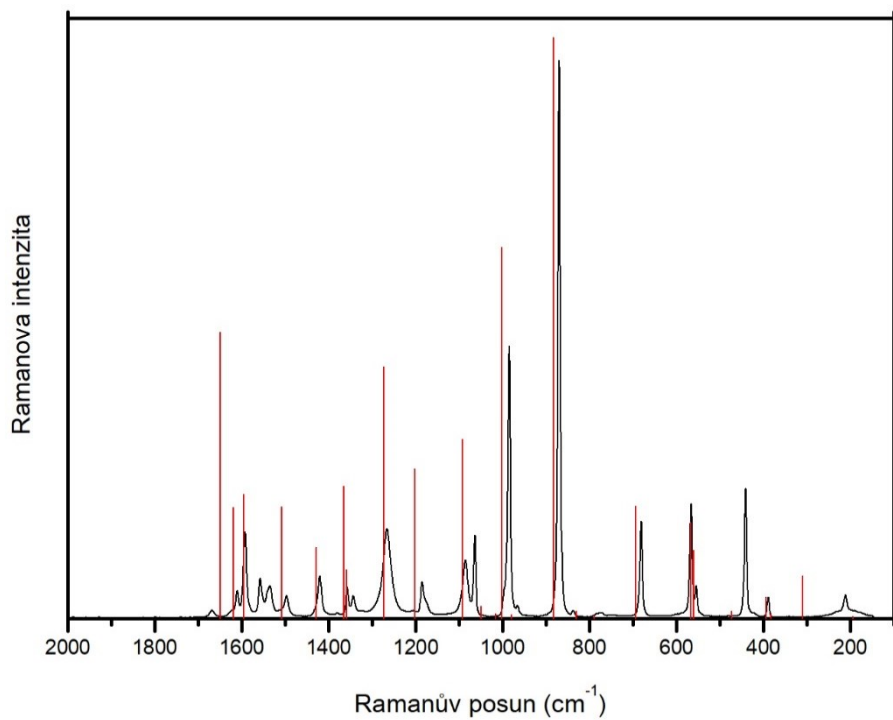
Obrázek 27: Uspořádání v krystalu **4AMP-H<sub>2</sub>GLU**

### 3.2.1.3 Vibrační spektroskopie

Pro interpretaci spektrálních projevů báze byla vypočtená spektra porovnávána s naměřenými spektry čistého 4-aminopyrimidinu (obrázky 28 a 29). Pásky u 1659 a 1604  $\text{cm}^{-1}$  (1669 a 1609  $\text{cm}^{-1}$  Raman), výrazné hlavně v infračerveném spektru, byly interpretovány jako směsný mód tvořený deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a valenční vibrací pyrimidinového kruhu s tím, že pás u 1659  $\text{cm}^{-1}$  zahrnuje navíc výraznou složku valenční vibrace vazby  $\text{C-NH}_2$ . Pás u 1589  $\text{cm}^{-1}$  (1592  $\text{cm}^{-1}$  Raman) odpovídá směsnému módu tvořenému valenční vibrací kruhu a deformačními vibracemi  $\delta \text{NH}_2$ ,  $\delta \text{C-NH}_2$  a  $\delta \text{CH}$ . Případné rozdíly mezi pozorovanými a vypočtenými vibračními projevy v této oblasti jsou způsobeny zapojením  $\text{NH}_2$  skupiny do systému vodíkových vazeb, které nejsou zohledněny v kvantově-chemických výpočtech. Pásky u 1501, 1411 a 1355  $\text{cm}^{-1}$  (1497, 1420 a 1357  $\text{cm}^{-1}$  Raman) odpovídají směsným módům tvořeným valenční vibrací kruhu a vibracemi  $\nu \text{C-NH}_2$ ,  $\delta \text{NH}_2$  a  $\delta \text{CH}$ , se zvyšujícím se příspěvkem  $\delta \text{CH}$  pro nižší vlnočty. Pás u 1343  $\text{cm}^{-1}$  v Ramanově spektru přítomný pouze jako raménko v infračerveném spektru odpovídá stejné směsné vibraci s dominantní složkou vibrace  $\nu \text{C-NH}_2$ . Pás u 1261  $\text{cm}^{-1}$  (1266  $\text{cm}^{-1}$  Raman) odpovídá směsnému módu tvořenému valenční vibrací kruhu, „rocking“ vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a deformačními vibracemi  $\delta \text{C-NH}_2$  a  $\delta \text{CH}$ . Pásky u 1181 a 1085  $\text{cm}^{-1}$  (1185 a 1085  $\text{cm}^{-1}$  Raman) byly přiřazeny jako směsné módy tvořené deformačními vibracemi  $\text{CH}$  skupin a valenčními a deformačními vibracemi kruhu a pás u 1063  $\text{cm}^{-1}$  (1064  $\text{cm}^{-1}$  Raman) byl přiřazen jako směsný mód tvořený „rocking“ vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a valenční vibrací kruhu. Druhý nejsilnější pás v Ramanově spektru u 985  $\text{cm}^{-1}$  (990  $\text{cm}^{-1}$  IR) byl přiřazen jako směsný mód tvořený valenční a deformační vibrací kruhu s příspěvkem „rocking“ vibrace  $\text{NH}_2$  skupiny. Nejistintenzivnější pás v Ramanově spektru u 870  $\text{cm}^{-1}$  (871  $\text{cm}^{-1}$  IR) odpovídá módu složenému z valenční a deformační vibrace kruhu a valenční vibrace  $\nu \text{C-NH}_2$ . Pásky u 839 a 780  $\text{cm}^{-1}$  přítomné pouze v infračerveném spektru odpovídají mimorovinné deformaci kruhu a  $\text{CH}$  skupin. Pásky u 679, 570 a 539  $\text{cm}^{-1}$  (680, 566 a 554  $\text{cm}^{-1}$  Raman) odpovídají deformačním vibracím kruhu. Široký pás v infračerveném spektru s maximem u 600  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá mimorovinným deformačním vibracím  $\text{NH}_2$  skupiny zapojené do systému vodíkových vazeb a pás u 448  $\text{cm}^{-1}$  (441  $\text{cm}^{-1}$  Raman) odpovídá torzní vibraci  $\text{NH}_2$  skupiny.

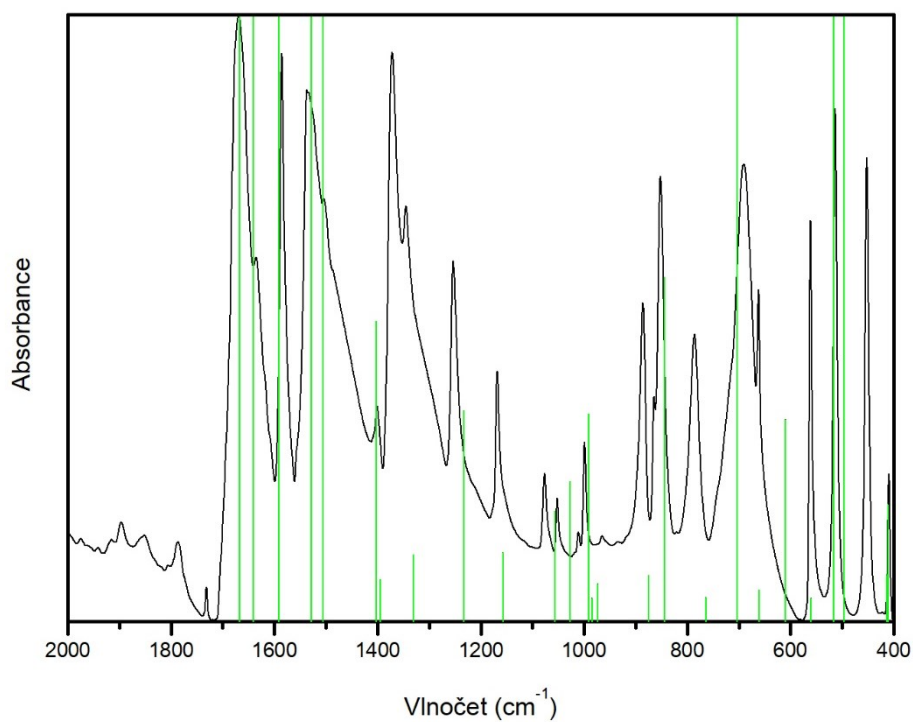


Obrázek 28: Porovnání infračerveného spektra 4-aminopyrimidinu s vypočtenými vibračními módy (zelené linie)

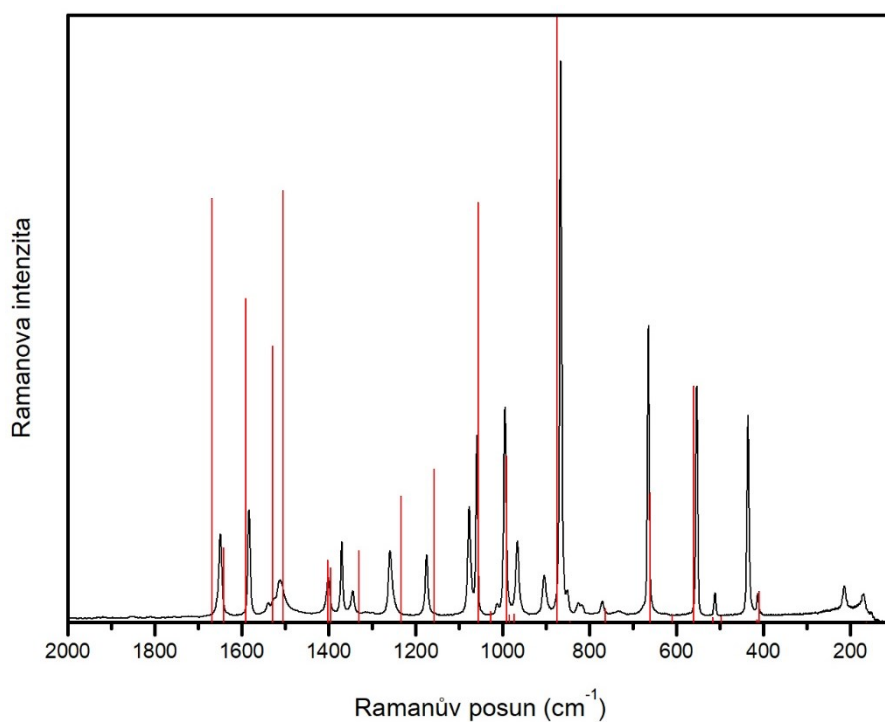


Obrázek 29: Porovnání Ramanova spektra 4-aminopyrimidinu s vypočtenými vibračními módy (červené linie)

Pro interpretaci vibračních spekter kationtu 4-aminopyrimidinia byly vypočtené spektrální projevy porovnávány s naměřenými spektry chloridu **4AMP-Cl** (obrázky 30 a 31). Výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.1.1. Charakter většiny vibračních projevů kationtu 4-aminopyrimidinia odpovídá projevům molekuly 4-aminopyrimidinu, často však dochází k rozdílům v pozicích pozorovaných pásů. Ke zdatelným rozdílům dochází v oblasti  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , odpovídající směsným módům zahrnujícím valenční vibrace kruhu a deformační vibrace  $\text{NH}_x$  skupin. Další rozdíl je patrný v oblasti  $1550 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ , kde jsou pásy odpovídající směsným módům tvořeným valenční vibrací kruhu a vibracemi  $\nu \text{C-NH}_2$ ,  $\delta \text{NH}_2$  a  $\delta \text{CH}$  posunuty oproti spektru nenabitě molekuly k vyšším vlnočtům. Pás u  $1401 \text{ cm}^{-1}$  v obou spektrech, odpovídající rovinné deformační vibraci  $\text{CH}$  a  $\text{NH}$  skupin, je oproti spektrům nenabitě molekuly posunutý k nižším vlnočtům. Pás u  $1254 \text{ cm}^{-1}$  ( $1258 \text{ cm}^{-1}$  Raman), ačkoliv blízký projevu nenabitě molekuly, má odlišnou interpretaci a odpovídá směsnému módu tvořenému rovinnou deformační vibrací  $\text{CH}$  a  $\text{NH}$  skupin s menším příspěvkem „rocking“ vibrace  $\text{NH}_2$  skupiny a valenční vibrace kruhu. Pásy u  $1169$  a  $1078 \text{ cm}^{-1}$  ( $1174$  a  $1076 \text{ cm}^{-1}$  Raman), odpovídající módům tvořeným rovinnými deformačními vibracemi  $\text{CH}$  a  $\text{NH}$  skupin a valenčními vibracemi kruhu, jsou rovněž posunuty k nižším vlnočtům, stejně jako pás u  $1053 \text{ cm}^{-1}$  ( $1058 \text{ cm}^{-1}$  Raman), odpovídající módu tvořenému „rocking“ vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a valenční vibrací kruhu. Pás u  $999 \text{ cm}^{-1}$  ( $994 \text{ cm}^{-1}$  Raman), odpovídající módu složenému z valenční a deformační vibrace kruhu s příspěvkem „rocking“ vibrace  $\text{NH}_2$  skupiny, je mírně posunut k vyššímu vlnočtu a u pásu u  $965 \text{ cm}^{-1}$  ( $966 \text{ cm}^{-1}$  Raman), odpovídajícího mimorovinné deformační vibraci kruhu a  $\text{CH}$  skupin dochází k výraznému zvýšení intenzity v Ramanově spektru. U nejintenzivnějšího pásu v Ramanově spektru u  $866 \text{ cm}^{-1}$  ( $886 \text{ cm}^{-1}$  IR), odpovídajícího módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu a valenční vibrací  $\nu \text{C-NH}_2$ , dochází k mírnému posunu k nižším vlnočtům a pás u  $850 \text{ cm}^{-1}$ , odpovídající mimorovinné deformační vibraci kruhu a  $\text{CH}$  skupin, je zřetelně posunut k vyšším vlnočtům. Pás u  $783 \text{ cm}^{-1}$ , rovněž odpovídající mimorovinné deformaci kruhu a  $\text{CH}$  skupin, má, na rozdíl od spektra nenabitě molekuly, odpovídající slabý pás v Ramanově spektru u  $770 \text{ cm}^{-1}$ . Široký pás v infračerveném spektru u  $684 \text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen jako deformační vibrace  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb. Pás u  $662 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru ( $664 \text{ cm}^{-1}$  Raman), odpovídající deformační vibraci kruhu, je posunut k nižším vlnočtům a výrazně intenzivnější v Ramanově spektru oproti spektru nenabitě molekuly. K výrazným rozdílům oproti nenabitě molekule dochází v oblasti  $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , odpovídající projevům deformačních vibrací kruhu a  $\text{NH}_2$  skupiny.



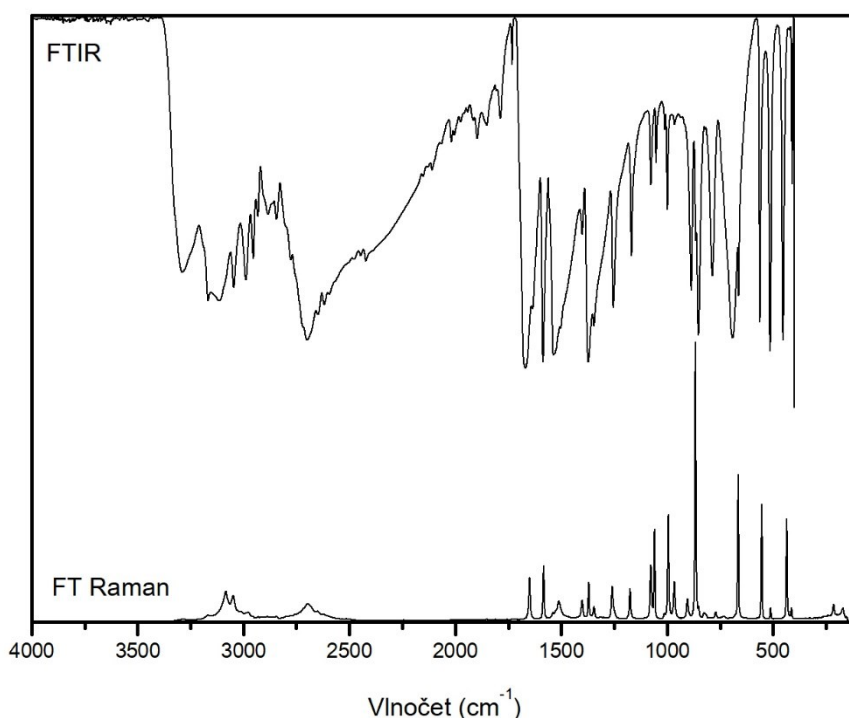
Obrázek 30: Porovnání infračerveného spektra **4AMP-Cl** s vypočtenými vibračními módy kationtu 4-aminopyrimidinia (zelené linie)



Obrázek 31: Porovnání Ramanova spektra **4AMP-Cl** s vypočtenými vibračními módy kationtu 4-aminopyrimidinia (červené linie)

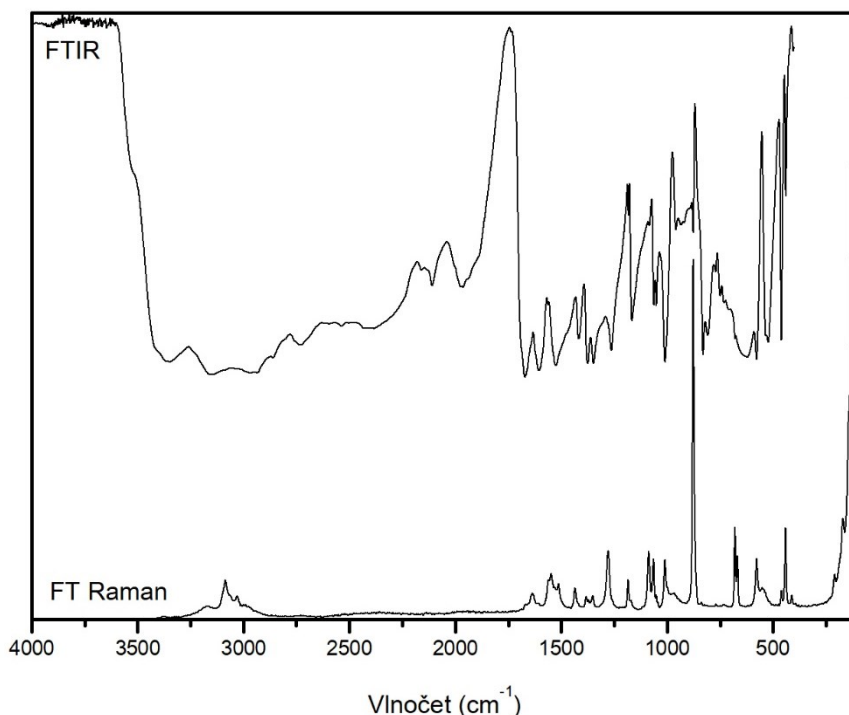


Kompletní vibrační spektra chloridu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-Cl** jsou uvedena na obrázku 32. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou popsány výše, dále jsou diskutovány převážně vibrační projevy spojené s existencí vodíkových vazeb. Pásky odpovídající vibracím  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů uvedených v literatuře [113, 114]. Široký, strukturovaný pás v oblasti  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibracím skupin  $\text{NH}_x$  zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  ( $3,035(2) \text{ \AA}$ ) a  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,049(1)$  a  $3,244(1) \text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3084$  a  $3049 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím vazeb  $\text{C-H}$ . Projevům mimorovinných deformačních vibrací  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb odpovídá široký pás v infračerveném spektru u  $684 \text{ cm}^{-1}$ .



Obrázek 32: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-Cl**

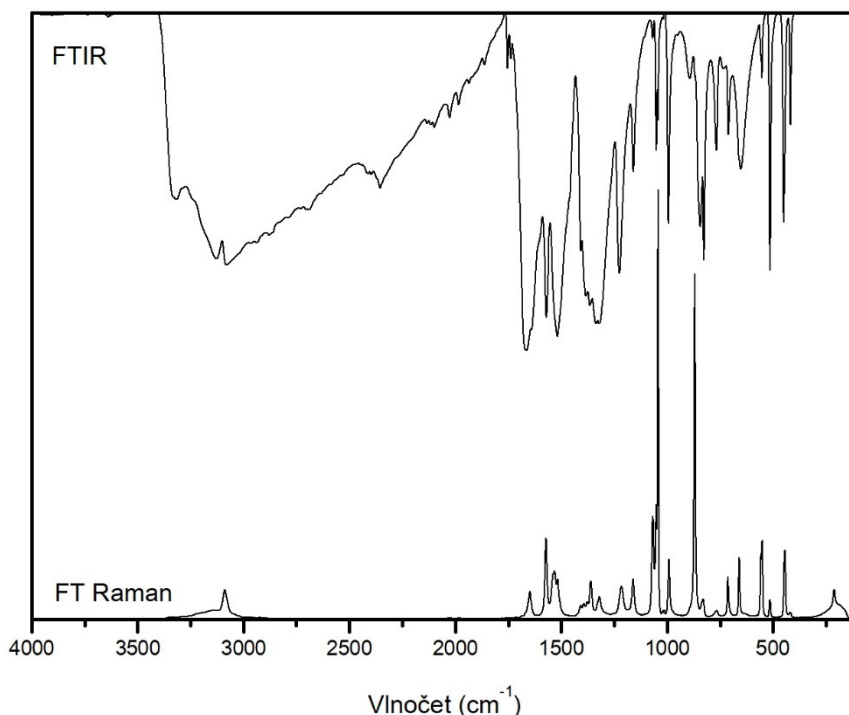
Vibrační spektra hydrátu adiční sloučeniny chlorid 4-aminopyrimidinia(1+) – 4-aminopyrimidin (1/1) **(4AMP)<sub>2</sub>-Cl** jsou uvedena na obrázku 33 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.2. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia a molekuly 4-aminopyrimidinu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně vibrační projevy spojené s existencí vodíkových vazeb. Pásky odpovídající vibracím  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů uvedených v literatuře [113, 114]. Široký, strukturovaný pás v oblasti  $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibracím molekul krystalové vody zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,182(1)$  a  $3,206(1) \text{ \AA}$ ) skupin  $\text{NH}_x$  zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  ( $2,935(2) \text{ \AA}$ ),  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  ( $2,712(2) - 3,050(2) \text{ \AA}$ ) a  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,201(1) \text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3086$  a  $3031 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím vazeb  $\text{C-H}$ . Projevům deformačních vibrací  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb odpovídá široký pás v infračerveném spektru s maximem u  $622 \text{ cm}^{-1}$ .



Obrázek 33: Infračervené a Ramanovo spektrum  $(4AMP)_2-Cl$

Vibrační spektra dusičnanu 4-aminopyrimidinia(1+)  $4AMP-NO_3$  jsou uvedena na obrázku 34 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.3. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.1. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací  $NH_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široký, strukturovaný pás v oblasti  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibracím  $NH_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,857(2) - 3,069(2) \text{ \AA}$ ) a  $N-H\cdots N$  ( $3,026(2) \text{ \AA}$ ). Pás v Ramanově spektru u  $3088 \text{ cm}^{-1}$ , patrný i v infračerveném spektru, byl přiřazen jako vibrace CH skupin. Projevům mimorovinných deformačních vibrací  $NH_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb odpovídá široký pás u  $659 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru.

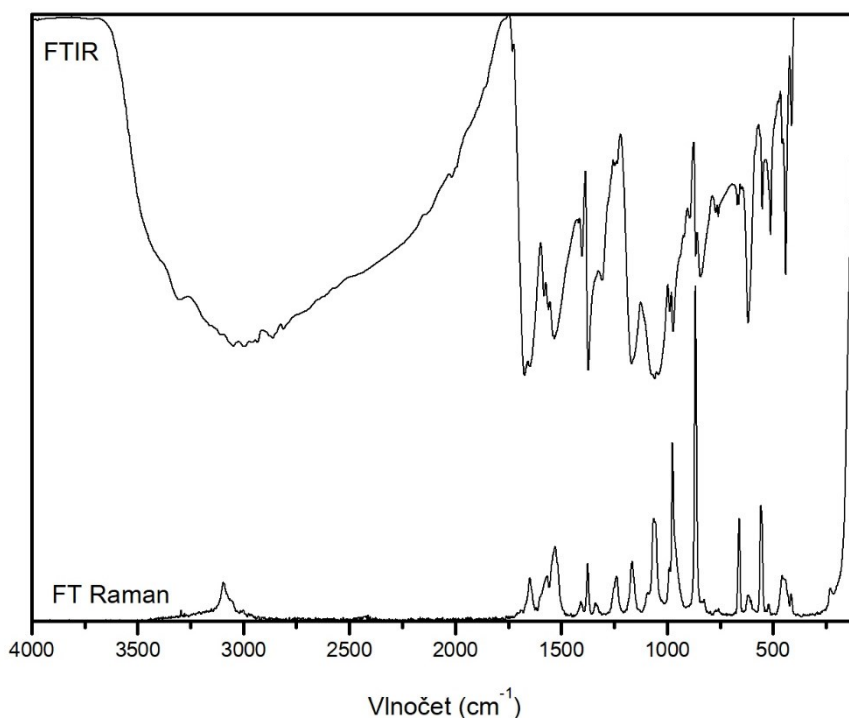
Nejsilnější pás v infračerveném spektru u  $1347 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  dusičnanového aniontu. Tento pás je poměrně široký a jeví složitější strukturu, která je způsobena překryvem s projevy kationtu. Nejsilnější pás v Ramanově spektru u  $1048 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá totálně symetrické valenční vibraci  $\nu_1$ . Mimorovinné deformační vibraci  $\nu_2$  odpovídá v infračerveném spektru ostrý pás u  $826 \text{ cm}^{-1}$  a rovinné deformační vibraci  $\nu_4$  odpovídá poměrně slabý pás u  $713 \text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru.



Obrázek 34: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-NO<sub>3</sub>**

Vibrační spektra dihydrátu síranu 4-aminopyrimidinia (1+) **4AMP-SO<sub>4</sub>** jsou uvedena na obrázku 35 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.4. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.3. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široký, strukturovaný pás v oblasti 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibracím OH skupin molekul vody a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrace molekul krystalové vody zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···O (2,780(4) – 2,884(4) Å) se ve spektru projevují jako velmi široký pás bez jasného maxima v oblasti 3600 – 3400 cm<sup>-1</sup>. Lépe rozlišené pásy v oblasti 3400 – 3000 cm<sup>-1</sup> odpovídají vibracím skupin NH<sub>x</sub> zapojených do vazeb N–H···O (2,751(3) – 2,954(5) Å). Pás v Ramanově spektru u 3095 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenčním vibracím skupin CH.

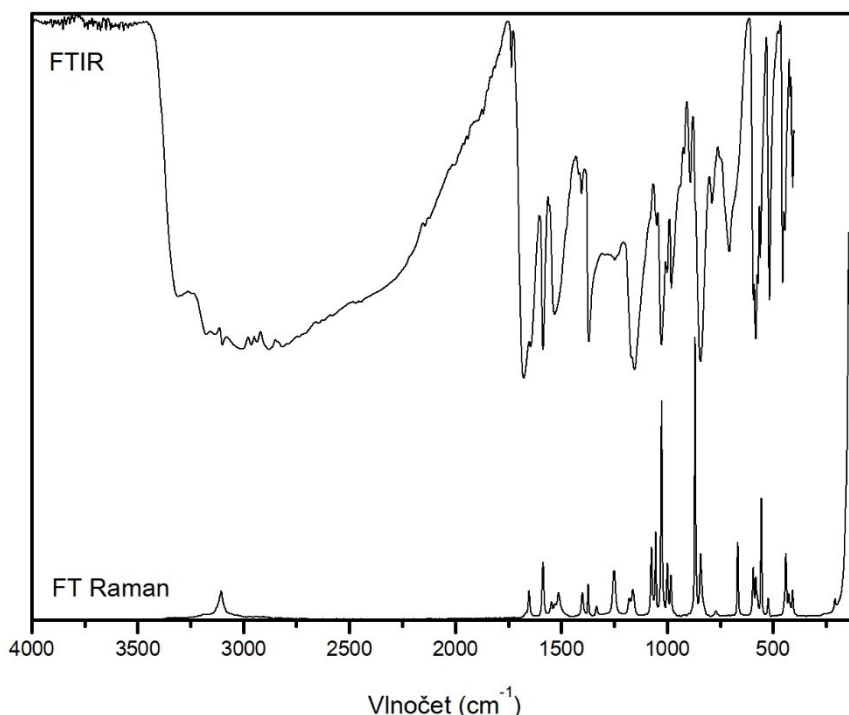
Silný pás v infračerveném spektru u 1108 cm<sup>-1</sup> odpovídá antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  síranového aniontu. Nesymetrický pás v Ramanově spektru u 974 cm<sup>-1</sup> odpovídá překrývajícími se projevům kationtu a symetrické valenční vibrace  $\nu_1$ . Deformační vibraci  $\nu_4$  odpovídá pás u 618 cm<sup>-1</sup> (617 cm<sup>-1</sup> Raman). Pás odpovídající deformační vibraci  $\nu_2$  nebyl v infračerveném spektru pozorován, v Ramanově spektru může docházet k překryvu s vibračními projevy kationtu za vzniku strukturovaného pásu u 457 cm<sup>-1</sup>.



Obrázek 35: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-SO<sub>4</sub>**

Vibrační spektra hydrogensíranu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-HSO<sub>4</sub>** jsou uvedena na obrázku 36 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.5. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.7. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115, 116] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široký, strukturovaný pás v oblasti 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibračním OH skupiny aniontu zapojené do vodíkové vazby O–H···O (2,662(2) Å) a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb typu N–H···O (2,770(2) a 2,903(2) Å) a N–H···N (3,015(2) Å). Pás v Ramanově spektru u 3105 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenčním vibračním CH skupin.

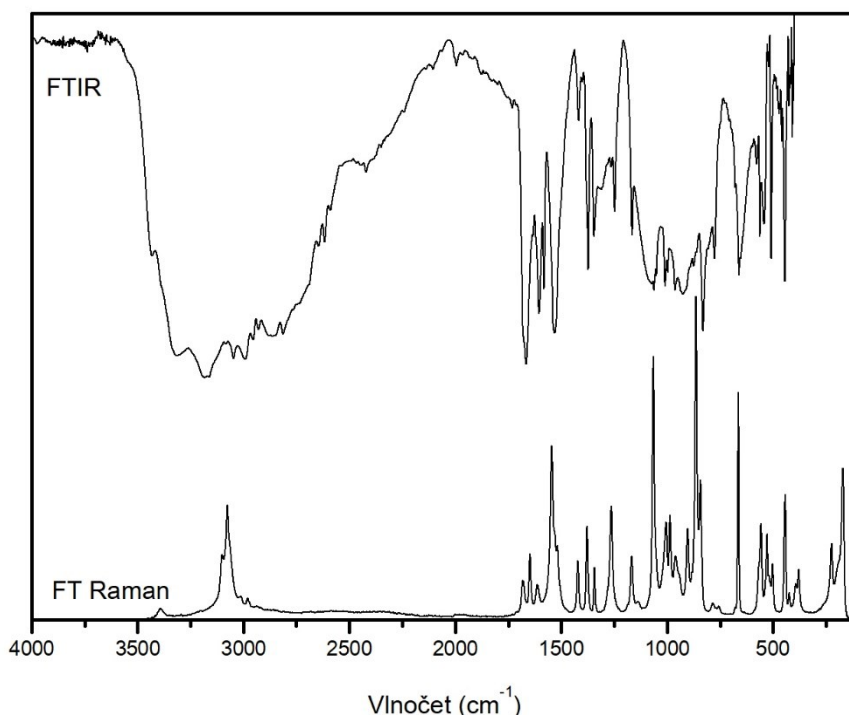
Přiřazení vibračních projevů hydrogensíranového aniontu je odvozené z projevů tetraedrického síranového aniontu. Poměrně silný pás v infračerveném spektru u 1303 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit deformační vibraci skupiny S–OH. Intenzivní strukturovaný pás v oblasti 1200 - 1100 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibračním odvozeným od třikrát degenerovaného antisymetrického módu  $\nu_3$  síranového aniontu. Pás u 1026 cm<sup>-1</sup>, silný hlavně v Ramanově spektru, odpovídá symetrické valenční vibraci  $\nu_1$ . Široký pás v infračerveném spektru u 842 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit jako překrývající se projevy vibrací kationtu a valenční vibrace vazby S–OH. Pásky u 592, 581 a 570 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru a pásky u 592 a 580 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru byly přiřazeny jako deformační vibrace odvozené od třikrát degenerovaného módu  $\nu_4$  a pásky u 443 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru a u 425 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru lze přiřadit jako projevy deformačních vibrací odvozených od dvakrát degenerovaného módu  $\nu_2$ .



Obrázek 36: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-HSO<sub>4</sub>**

Vibrační spektra dihydrogenfosforečnanu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** jsou uvedena na obrázku 37 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.6. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.9. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115, 117] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, strukturované pásy v infračerveném spektru v oblasti 3500 – 2500 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupin aniontu zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···O (2,576(2) a 2,589(2) Å) a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb N–H···O (2,585(2) – 3,174(2) Å). Pásky v Ramanově spektru u 3101 a 3076 cm<sup>-1</sup> odpovídají valenčním vibracím CH skupin.

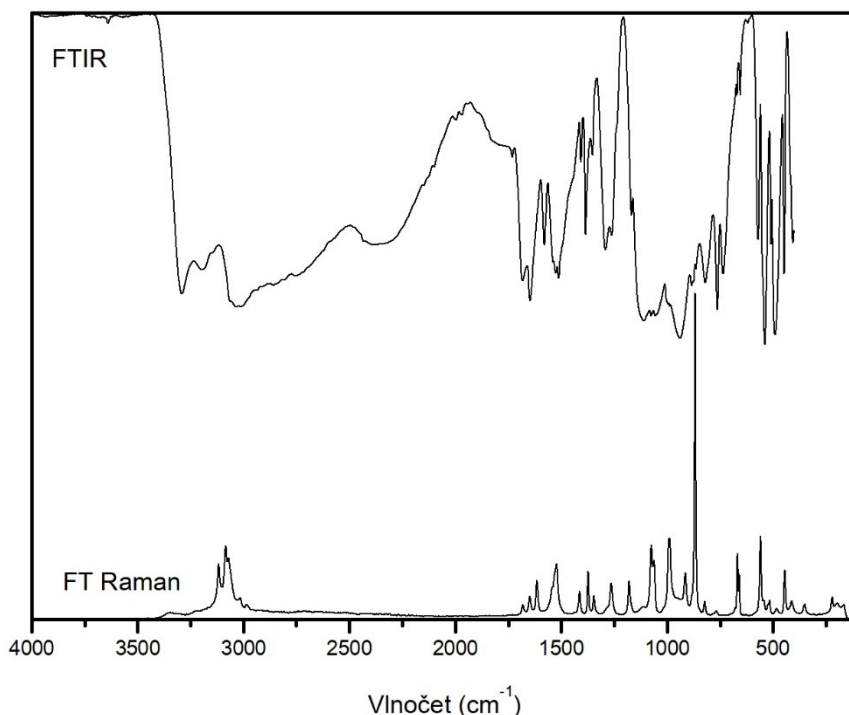
Přiřazení vibračních projevů dihydrogenfosforečnanového aniontu je odvozeno z projevů tetraedrického fosforečnanového aniontu. Projevy valenčních vibrací odvozených od třikrát degenerovaného antisymetrického módu  $\nu_3$  jsou patrné v infračerveném spektru jako široký strukturovaný pás v oblasti 1100 – 900 cm<sup>-1</sup>. Projevy valenčních vibrací odvozených od symetrického módu  $\nu_1$ , očekávatelné v oblasti 950 – 900 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru, jsou překryty projevy kationtu. Pás u 831 cm<sup>-1</sup> (842 cm<sup>-1</sup> Raman) lze přiřadit jako projev valenční vibrace vazby P–OH. Pásky u 542 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru a u 528 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru byly přiřazeny projevům deformačních vibrací odvozených od třikrát degenerovaného módu  $\nu_4$  a pásky u 392 a 378 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru odpovídají deformačním vibracím odvozeným od dvakrát degenerovaného módu  $\nu_2$ .



Obrázek 37: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A**

Vibrační spektra dihydrogenfosforečnanu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** jsou uvedena na obrázku 38 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.7. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.10. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115, 117] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, silné pásy v oblasti 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupin aniontu zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···O (2,528(1) a 2,532(1) Å) a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb N–H···O (2,766(1) – 2,951(1) Å). Pásy v Ramanově spektru u 3117, 3084 a 3070 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací CH skupin.

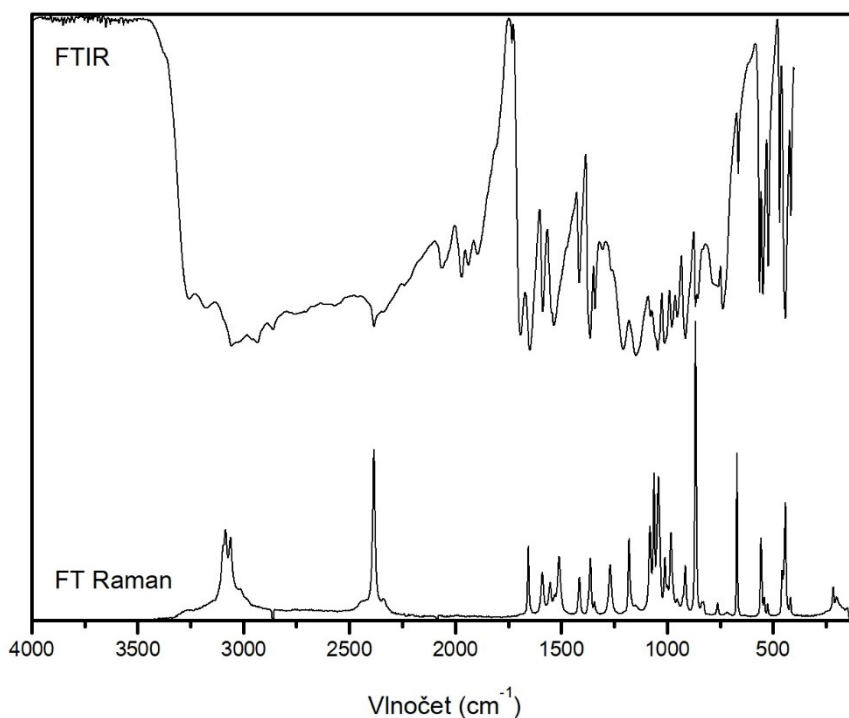
Vibrační projevy aniontu jsou ve spektrech **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** podobné jako v případě **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A**. Navíc je zde jasně patrný projev deformační vibrace skupin P–OH jako pás v infračerveném spektru u 1293 cm<sup>-1</sup>. Rozdíly oproti **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** v projevech valenčních vibrací odvozených od antisymetrického módu  $\nu_3$  v oblasti 1100 – 900 cm<sup>-1</sup> jsou patrné hlavně v Ramanově spektru. Projev valenční vibrace vazby P–OH je v obou spektrech překryt projevy kationtu. Poměrně silné pásy v infračerveném spektru u 570, 538 a 490 cm<sup>-1</sup> odpovídají deformačním vibracím odvozeným od třikrát degenerovaného módu  $\nu_4$ .



Obrázek 38: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B**

Vibrační spektra hydrogenfosforitanu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>** jsou uvedena na obrázku 39 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.8. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.11. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115, 118] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, silné pásy v oblasti 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupiny aniontu zapojené do vodíkové vazby typu O–H···O (2,592(1) Å) a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb N–H···O (2,601(2) – 3,016(2) Å). Pásy v Ramanově spektru u 3085 a 3061 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací CH skupin. Mírně deformované vibrace NH<sub>x</sub> skupin zapojených do systému vodíkových vazeb se projevují jako široký pás v oblasti 790 – 750 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru.

Výrazný pás u 2384 cm<sup>-1</sup>, silný hlavně v Ramanově spektru, odpovídá valenční vibraci vazby P–H. Široké pásy s maximy u 1207 a 1147 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru byly přiřazeny jako antisymetrická a symetrická valenční vibrace PO<sub>2</sub> skupiny, odvozené od dvakrát degenerovaného vibračního módu  $\nu_3''$  fosforitanového aniontu. Silné pásy u 1044 a 1012 cm<sup>-1</sup> (1041 a 1010 cm<sup>-1</sup> Raman) byly přiřazeny jako deformační vibrace PH skupiny odvozené od dvakrát degenerovaného módu  $\nu_2$ . Pás u 914 cm<sup>-1</sup> v obou spektrech odpovídá valenční vibraci vazby P–OH. Pásy u 547 a 522 cm<sup>-1</sup> (541 a 524 cm<sup>-1</sup> Raman) byly přiřazeny jako deformační vibrace skupiny PO<sub>2</sub> odvozené od dvakrát degenerovaného módu  $\nu_4''$ . Pás u 469 cm<sup>-1</sup> (457 cm<sup>-1</sup> Raman) odpovídá deformační vibraci skupiny P–OH.

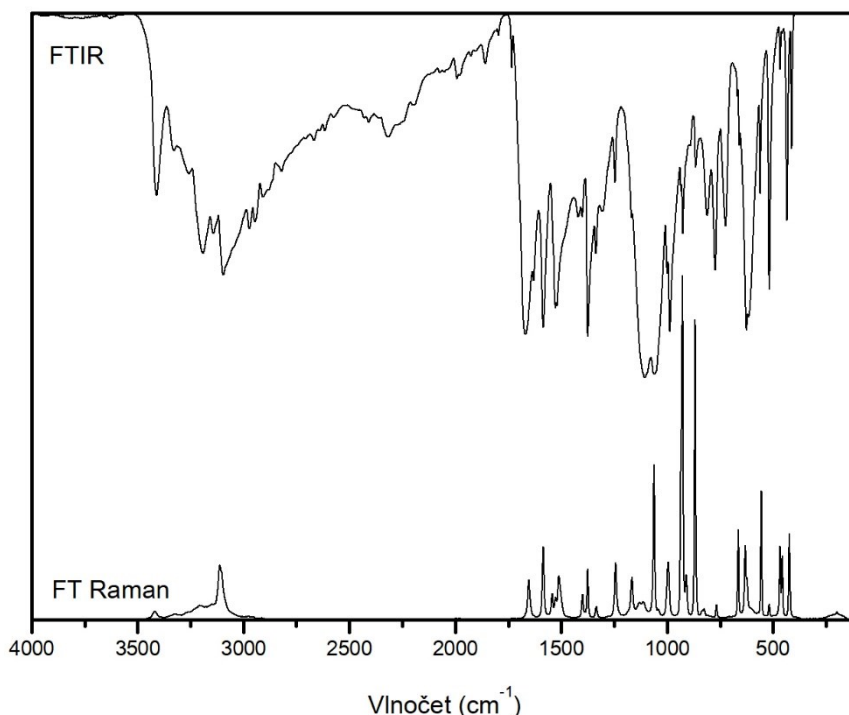


Obrázek 39: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>**

Vibrační spektra chloristanu 4-aminopyrimidia(1+) **4AMP-ClO<sub>4</sub>** jsou uvedena na obrázku 40 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.9. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.4. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, silné pásy v oblasti 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb typu N–H···O (2,869(2) a 3,114(3) Å) a N–H···N (3,066(2) Å). Pás v Ramanově spektru u 3112 cm<sup>-1</sup> odpovídá projevům valenčních vibrací CH skupin.

Původně dvakrát degenerované antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  chloristanového aniontu odpovídá v infračerveném spektru dvojice širokých pásů u 1105 a 1059 cm<sup>-1</sup>, v Ramanově spektru se tato vibrace projevuje pouze slabě u 1112 a 1129 cm<sup>-1</sup>. Symetrické valenční vibraci chloristanového aniontu  $\nu_1$  odpovídá pás u 927 cm<sup>-1</sup>, velmi výrazný v Ramanově spektru a jasně patrný i v infračerveném spektru. Deformační vibraci  $\nu_4$  byl přiřazen silný pás u 626 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru (630 cm<sup>-1</sup> Raman). Tento pás naznačuje složitější strukturu způsobenou snížením symetrie aniontu. Dvakrát degenerované deformační vibraci  $\nu_2$  odpovídá v infračerveném spektru pás u 467 cm<sup>-1</sup>, v Ramanově spektru je tento pás zřetelně rozštěpen vlivem snížení symetrie na dublet u 456 a 467 cm<sup>-1</sup>.

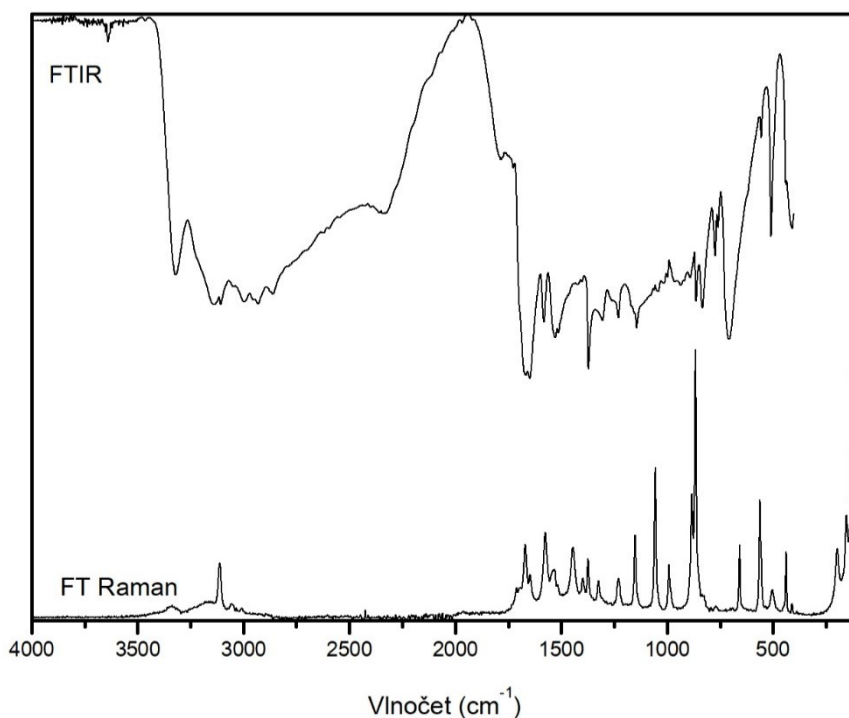




Obrázek 40: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-ClO<sub>4</sub>**

Vibrační spektra adiční sloučeniny oxalát 4-aminopyrimidinia(1+) – kyselina šťavelová (1/1) **4AMP-OX·H<sub>2</sub>OX** jsou uvedena na obrázku 41 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.10. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu, molekuly kyseliny šťavelové a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu a molekuly kyseliny byly přiřazeny podle literatury [119, 120] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, strukturované pásy v oblasti 3400 – 2200 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupin molekul kyseliny šťavelové zapojených do vodíkové vazby typu O–H···O (2,477(1) Å) a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb N–H···O (2,722(1) – 3,043(1) Å). Pás v Ramanově spektru u 3111 cm<sup>-1</sup> odpovídá projevům valenčních vibrací CH skupin. Deformačním vibracím OH a NH<sub>x</sub> skupin zapojených do vodíkových vazeb odpovídá široký pás v infračerveném spektru v oblasti 730 – 690 cm<sup>-1</sup>.

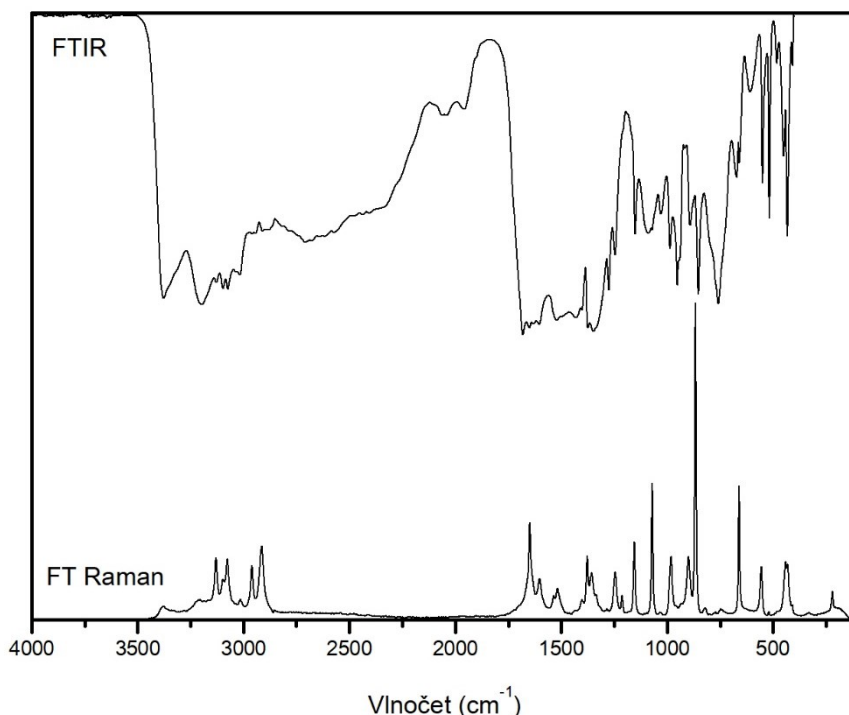
V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány projevy oxalátového aniontu i molekuly kyseliny šťavelové. Projevy valenční vibrace vazby C=O karboxylové skupiny v oblasti 1700 – 1600 cm<sup>-1</sup> jsou částečně překryty výraznými projevy kationtu a přiřazení konkrétních projevů je tak obtížné, nicméně je patrné zmnožení a rozšíření pásů oproti spektru **4AMP-Cl**. Pásy u 1445 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru a u 1305 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru lze přiřadit valenčním vibracím karboxylátových skupin. Pás v Ramanově spektru u 884 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenční vibraci vazeb C–C a pás u 833 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídá deformační vibraci karboxylových skupin.



Obrázek 41: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-OX·H<sub>2</sub>OX**

Vibrační spektra hydrogenmalonátu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-HMAL** jsou uvedena na obrázku 42 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.11. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [119, 44] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, strukturované pásy v oblasti 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupiny hydrogenmalonátového aniontu zapojené do intramolekulární vodíkové vazby typu O–H···O (2,434(1) Å) a NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb N–H···O (2,739(1) – 3,212(2) Å). Pásky v Ramanově spektru u 3130 a 3076 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací CH skupin kationtu a pásky u 2961 a 2915 cm<sup>-1</sup> odpovídají antisymetrické a symetrické valenční vibraci CH<sub>2</sub> skupiny aniontu.

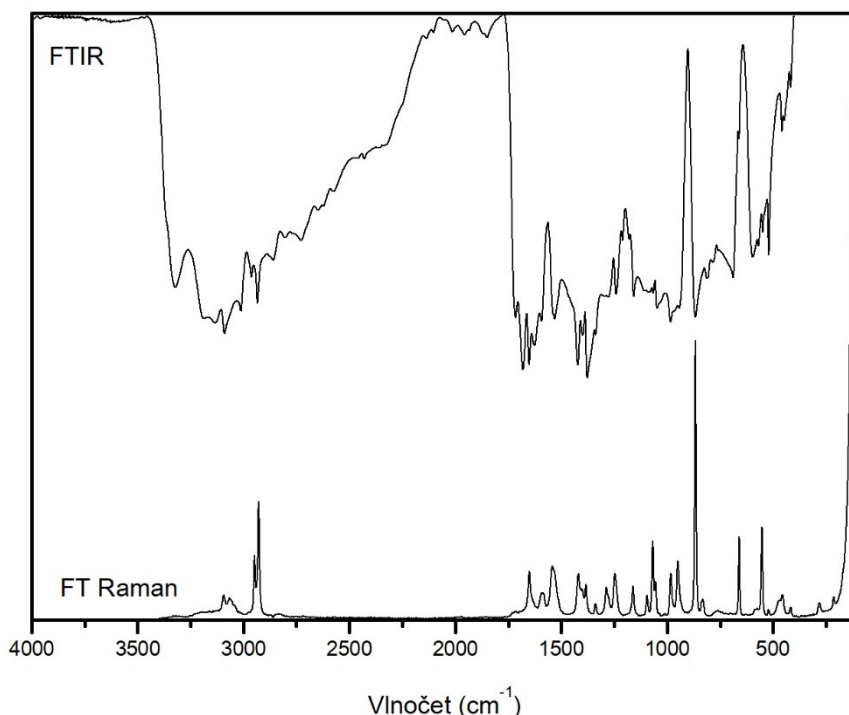
V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány projevy karboxylové i karboxylátové skupiny. Výrazný pás v infračerveném spektru u 1682 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenční vibraci vazby C=O karboxylové skupiny. Široký pás v infračerveném spektru u 1430 cm<sup>-1</sup> byl přiřazen jako symetrická valenční vibrace karboxylátové skupiny. Pás u 1212 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru, slabě patrný u 1207 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru byl přiřazen jako směsný mód tvořený valenční vibrací vazby C–O a deformační vibrací skupiny C–O–H. Poměrně výrazný pás u 951 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídá valenční vibraci vazeb C–C.



Obrázek 42: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-HMAL**

Vibrační spektra hydrogensukcinátu 4-aminopyrimidinia(1+) **4AMP-HSUC** jsou uvedena na obrázku 43 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.12. Vibrační projevy kationtu 4-aminopyrimidinia jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [119, 120] a projevy vibrací  $\text{NH}_x$  a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, strukturované pásy v oblasti  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupiny hydrogensukcinátového aniontu zapojené do vodíkové vazby typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,475(1) \text{ \AA}$ ) a  $\text{NH}_x$  skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,858(2) - 3,108(2) \text{ \AA}$ ). Slabé pásy v Ramanově spektru u  $3093$  a  $3065 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají projevům valenčních vibrací CH skupin kationtu a pásy u  $2948$  a  $2929 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají antisymetrickým a symetrickým valenčním vibracím  $\text{CH}_2$  skupin aniontu.

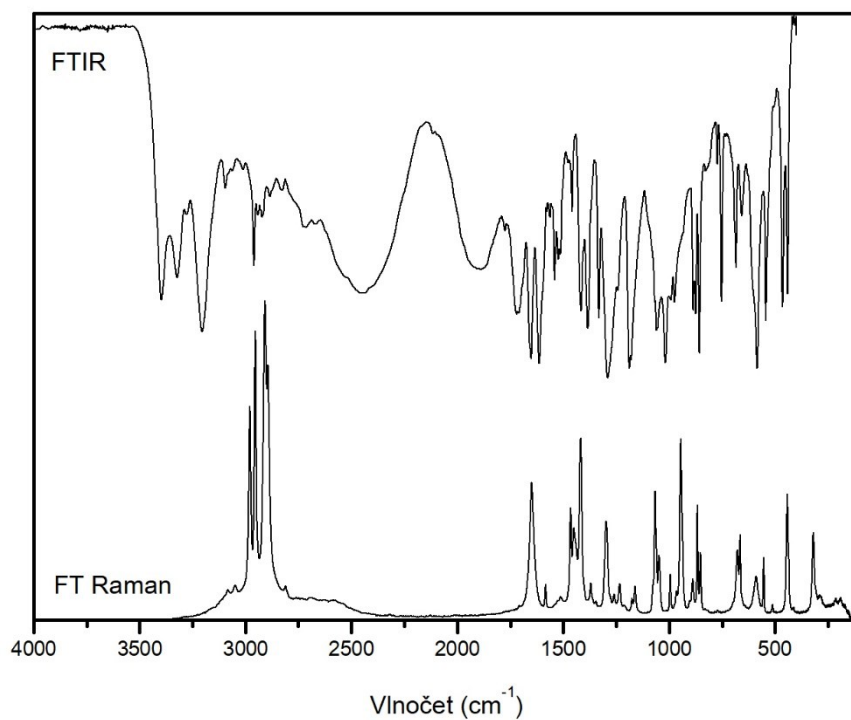
V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány projevy karboxylové i karboxylátové skupiny. Pás v infračerveném spektru u  $1717 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenční vibraci vazby  $\text{C}=\text{O}$  karboxylové skupiny. Poměrně výrazný pás v infračerveném spektru u  $1421 \text{ cm}^{-1}$  ( $1419 \text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá symetrické valenční vibraci karboxylátové skupiny. Pás u  $812 \text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen jako deformační vibrace karboxylátové skupiny a pás u  $594 \text{ cm}^{-1}$  jako její „rocking“ vibrace.



Obrázek 43: Infračervené a Ramanovo spektrum **4AMP-HSUC**

Vibrační spektra aduktu 4-aminopyrimidin – kyselina glutarová (1/1) **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** jsou uvedena na obrázku 44 a výčet pásů je uveden v příloze 3.1.13. Vibrační projevy 4-aminopyrimidinu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy kyseliny glutarové a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy molekuly kyseliny byly přiřazeny podle literatury [119, 44] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, silné pásy v oblasti 3400 – 3000 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupin kyseliny glutarové zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···N (2,633(2) a 2,669(2) Å) a NH<sub>2</sub> skupiny 4-aminopyrimidinu zapojené do vodíkových vazeb N–H···O (2,904(2) a 2,907(2) Å). Slabé pásy v Ramanově spektru u 3084 a 3049 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací CH skupin 4-aminopyrimidinu a silné pásy u 2979, 2953, 2908 a 2894 cm<sup>-1</sup> a slabší pásy v odpovídající oblasti v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím CH<sub>2</sub> skupin aniontu.

V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány pouze projevy karboxylových skupin. Výrazný pás v infračerveném spektru u 1720 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenční vibraci vazeb C=O karboxylových skupin. Středně silné pásy v Ramanově spektru u 1465 a 1449 a 1417 cm<sup>-1</sup> odpovídají deformačním vibracím CH<sub>2</sub> skupin kyseliny. Silný, široký pás v infračerveném spektru u 1290 cm<sup>-1</sup> (1298 cm<sup>-1</sup> Raman) odpovídá valenční vibraci vazby C–O. Výrazný pás v Ramanově spektru u 945 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit jako valenční a deformační vibraci uhlíkového skeletu. Pásy u 886 a 856 cm<sup>-1</sup> (889 a 852 cm<sup>-1</sup> Raman) odpovídají valenčním vibracím C–C vazeb.



Obrázek 44: Infračervené a Ramanovo spektrum 4AMP-H<sub>2</sub>GLU

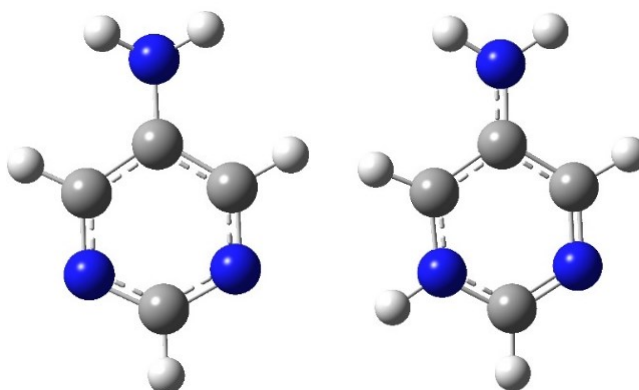
### 3.3 Sloučeniny odvozené od 5-aminopyrimidinu

Byly provedeny pokusy o získání krystalických materiálů odvozených od 5-aminopyrimidinu a řady organických i anorganických kyselin obdobně jako v případě ostatních bází, ale v naprosté většině případů docházelo k oxidaci 5-aminopyrimidinu [54] spojené s tmavnutím roztoku. Jediným úspěšně charakterizovaným produktem je adukt 5-aminopyrimidin – kyselina jantarová (1/1) (**5AMP-H<sub>2</sub>SUC**).

#### 3.3.1 Adukty 5-aminopyrimidinu

##### 3.3.1.1 Kvantově-chemické výpočty

Molekula 5-aminopyrimidinu i kationt 5-aminopyrimidinia(1+) byly optimalizovány pomocí DFT metody (B3LYP) s bází 6-311+G(d,p) (obrázek 45), nicméně nebyl získán žádný produkt obsahující kationt. Obě částice byly zařazeny do bodové grupy symetrie  $C_1$ , nicméně odchylky od bodové grupy symetrie  $C_s$  s rovinou symetrie kolmou k rovině pyrimidinového kruhu jsou pro nenabitou molekulu velmi malé (0,001 Å a 0,03°) a ve struktuře 5-aminopyrimidinu je rovina symetrie zachována. Vypočtené vazebné délky a úhly v molekule 5-aminopyrimidinu a jejich srovnání se strukturami 5-aminopyrimidinu [92] a **5AMP-H<sub>2</sub>SUC** shrnuje tabulka 6, vypočtené hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility pro nenabitou molekulu i kationt jsou uvedeny v tabulkách 7 a 8. Výsledky kvantově-chemických výpočtů byly následně využity k interpretaci vibračních spekter získaného materiálu **5AMP-H<sub>2</sub>SUC**, vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.3.



Obrázek 45: Optimalizovaná geometrie molekuly 5-aminopyrimidinu a kationtu 5-aminopyrimidinia(1+)

Tabulka 6: Vazebné délky a úhly v molekule 5-aminopyrimidinu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–C1	1,334	1,330(1) – 1,340(3)	N1–C1–N2	125,86	123,8(2) – 126,0(1)
C1–N2	1,335	1,330(1) – 1,334(3)	C1–N2–C2	116,86	116,7(1) – 118,0(2)
N2–C2	1,330	1,326(1) – 1,339(3)	N2–C2–C3	122,60	122,4(2) – 123,0(1)
C2–C3	1,402	1,396(3) – 1,399(1)	C2–C3–C4	115,21	114,7(1) – 115,5(2)
C3–N3	1,389	1,353(2) – 1,355(3)	C2–C3–N3	122,35	122,68(6) – 123,6(2)
C3–C4	1,402	1,399(1) – 1,400(3)	C4–C3–N3	122,38	120,9(2) – 122,68(6)
C4–N1	1,331	1,326(1) – 1,337(3)	C3–C4–N1	122,60	121,8(2) – 123,0(1)
			C4–N1–C1	116,87	116,7(1) – 118,5(2)

Jak je patrné z tabulky 6, vypočtené hodnoty vazebných délek a úhlů velmi přesně odpovídají naměřeným hodnotám. Podobně jako v případě 4-aminopyrimidinu, i zde dochází k mírnému přecenění délky vazby k NH<sub>2</sub> skupině (v tomto případě C3–N3) až o 0,036 Å. V porovnání s 4-aminopyrimidinem dochází k mírnému prodloužení vazby C3–C4 a zkrácení vazby N2–C2, což odpovídá zapojení NH<sub>2</sub> skupiny do aromatického systému na pozici C3 místo C2.

Tabulka 7: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita 5-aminopyrimidinu

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-1,53	-0,0001	0,35
Celkový dipólový moment $\mu = 4,00$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1.35 \cdot 10^{-23}$	$2.99 \cdot 10^{-28}$	$1.08 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$4.89 \cdot 10^{-26}$	$1.79 \cdot 10^{-28}$	$5.93 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$2.43 \cdot 10^{-30}$	$-7.23 \cdot 10^{-34}$	$1.02 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$-4.31 \cdot 10^{-34}$	$1.04 \cdot 10^{-31}$	$1.75 \cdot 10^{-34}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$5.36 \cdot 10^{-32}$	$-1.40 \cdot 10^{-31}$	$1.95 \cdot 10^{-35}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$1.13 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 2,41 \cdot 10^{-30}$		

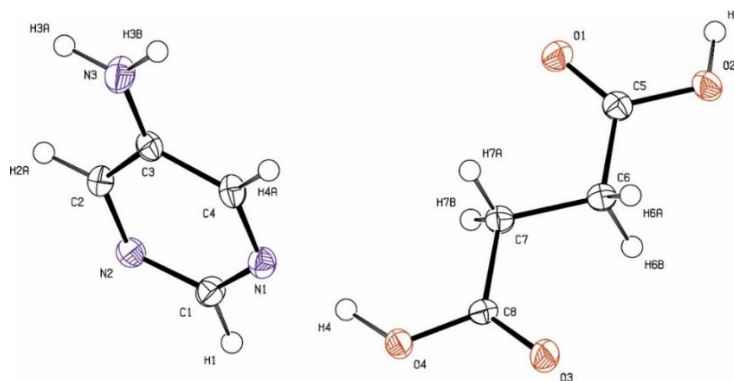
Tabulka 8: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita kationtu 5-aminopyrimidinia(1+)

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	0,39	1,44	0,00005
Celkový dipólový moment $\mu = 3,79$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1.33 \cdot 10^{-23}$	$1.06 \cdot 10^{-25}$	$1.00 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$-4.10 \cdot 10^{-30}$	$8.10 \cdot 10^{-31}$	$5.02 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-3.18 \cdot 10^{-30}$	$-4.81 \cdot 10^{-31}$	$-2.97 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$7.42 \cdot 10^{-32}$	$7.83 \cdot 10^{-36}$	$-8.65 \cdot 10^{-37}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$3.37 \cdot 10^{-36}$	$8.88 \cdot 10^{-32}$	$6.68 \cdot 10^{-33}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$5.63 \cdot 10^{-36}$	$\beta_{tot} = 3,42 \cdot 10^{-30}$		

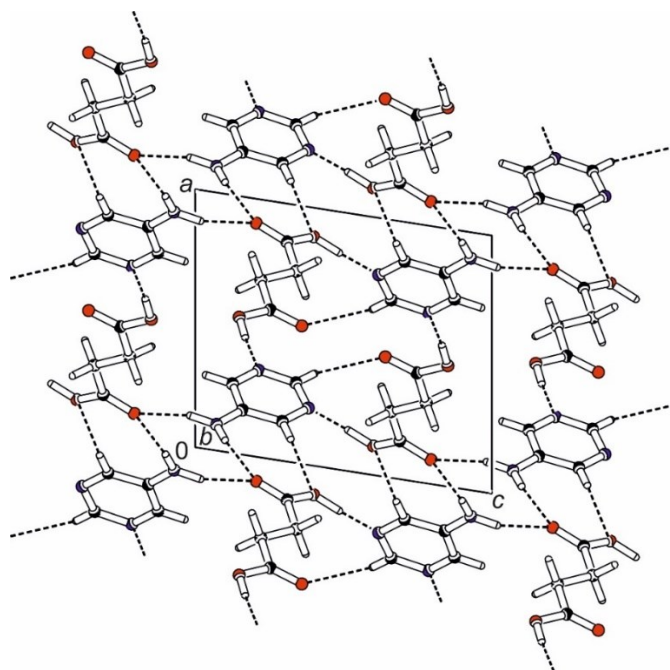
Vypočtená hodnota celkové hyperpolarizibility dosahuje pro nenabitou molekulu trojnásobku hodnoty pro močovinu a pro kationt dokonce více než čtyřnásobku této hodnoty. Z tohoto pohledu se 5-aminopyrimidin jeví jako velice slibná výchozí molekula pro přípravu NLO materiálů, nicméně jeho využití je značně omezeno jeho reaktivitou.

### 3.3.1.2 RTG strukturní analýza

Adukt 5-aminopyrimidin – kyselina jantarová (1:1) **5AMP-H<sub>2</sub>SUC** (obrázek 46) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1$ . Molekuly 5-aminopyrimidinu a kyseliny jantarové tvoří ve struktuře sady rovnoběžných řetězců  $C_2^2(12)$  (obrázek 47) podobně jako v případě **4AMP-H<sub>2</sub>GLU**, zásadním rozdílem však je způsob zapojení molekul kyseliny do systému vodíkových vazeb. Zatímco ve struktuře **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** dochází k vazbě karboxylové skupiny kyseliny k NH<sub>2</sub> skupině a sousedícímu dusíkovému atomu báze, 5-aminopyrimidin tento způsob vazby neumožňuje a dochází pouze ke vzniku vazby N–H···O (3,029(2) Å). Vazba O–H···N je v případě **5AMP-H<sub>2</sub>SUC** nahrazena slabou vazbou C–H···O (3,286(2) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  a OH skupina karboxylu se tak může podílet na vazbě O–H···N mezi řetězci (2,566(2) Å). Druhá karboxylová skupina kyseliny tvoří v rámci řetězce vazbu O–H···N (2,717(2) Å) doplněnou slabou vazbou C–H···O (3,161(2) Å) obdobně jako v **4AMP-H<sub>2</sub>GLU**. Mezi řetězci dochází ještě ke vzniku vazby N–H···O (2,896(2) Å) za tvorby cyklu  $R_2^2(8)$  zahrnujícího dva kyslíkové atomy kyselin a dvě amino skupiny molekul 5-aminopyrimidinu.



Obrázek 46: Nezávislá část **5AMP-H<sub>2</sub>SUC** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

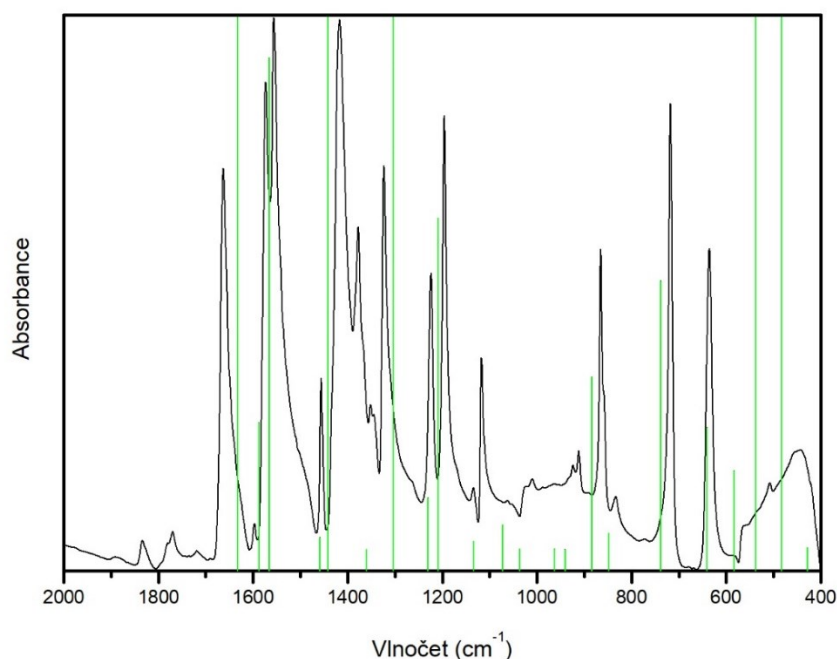


Obrázek 47: Uspořádání v krystalu **5AMP-H<sub>2</sub>SUC**

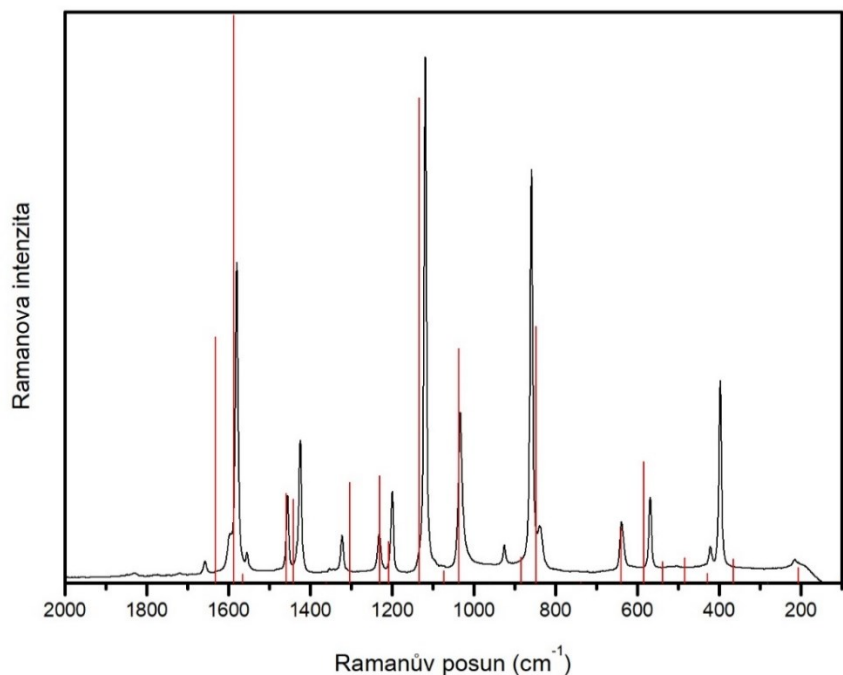


### 3.3.1.2 Vibrační spektroskopie

Pro interpretaci vibračních projevů báze byla vypočtená spektra porovnávána s naměřenými spektry komerčně dostupného 5-aminopyrimidinu (obrázky 48 a 49). Intenzivní pás v infračerveném spektru u  $1663\text{ cm}^{-1}$  ( $1658\text{ cm}^{-1}$  Raman, slabý) byl přiřazen jako směsný mód tvořený deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$ . Pás u  $1573\text{ cm}^{-1}$  ( $1579\text{ cm}^{-1}$  Raman, silný) odpovídá směsnému módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu, deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a vibracemi v  $\text{C-NH}_2$  a  $\delta\text{ CH}$ . Pásky u  $1556$  a  $1456\text{ cm}^{-1}$  ( $1554$  a  $1455\text{ cm}^{-1}$  Raman) byly přiřazeny jako směsné módy tvořené valenční vibrací kruhu, vibrací  $\delta\text{ C-NH}_2$ ,  $\delta\text{ CH}$  a „rocking“ vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a pás u  $1417\text{ cm}^{-1}$  ( $1424\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu a vibracemi v  $\text{C-NH}_2$  a  $\delta\text{ CH}$ . Pás u  $1378\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit jako deformační vibrací  $\text{CH}$  a  $\text{NH}_2$  skupin a pás u  $1323\text{ cm}^{-1}$  ( $1322\text{ cm}^{-1}$  Raman) byl přiřazen jako směsný mód tvořený valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$ , deformační vibrací  $\text{CH}$  skupin a valenční a deformační vibrací kruhu. Pás u  $1224\text{ cm}^{-1}$  ( $1231\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá módu tvořenému valenční vibrací kruhu, „rocking“ vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a deformační vibrací  $\text{CH}$  skupin a pás u  $1196\text{ cm}^{-1}$  ( $1199\text{ cm}^{-1}$  Raman) byl přiřazen jako mód tvořený vibrací  $\delta\text{ CH}$  a valenční vibrací kruhu. Nejintenzivnější pás v Ramanově spektru u  $1119\text{ cm}^{-1}$  ( $1117\text{ cm}^{-1}$  IR) odpovídá módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu a vibracemi  $\delta\text{ CH}$  a v  $\text{C-NH}_2$ . Pás v Ramanově spektru u  $1033\text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenční a deformační vibrací kruhu. Pás u  $864\text{ cm}^{-1}$  ( $859\text{ cm}^{-1}$  Raman, silný) odpovídá překrývajícím se projevům mimorovinné deformační vibrace kruhu a  $\text{CH}$  skupin a směsného módu tvořeného valenční a deformační vibrací kruhu a valenční vibrací vazby v  $\text{C-NH}_2$ . Pás u  $717\text{ cm}^{-1}$  viditelný pouze v infračerveném spektru odpovídá mimorovinné a pás u  $635\text{ cm}^{-1}$  ( $638\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá rovinné deformační vibrací kruhu. Pás u  $568\text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru byl přiřazen jako směsný mód tvořený rovinnou deformační vibrací kruhu a mimorovinnou deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny.



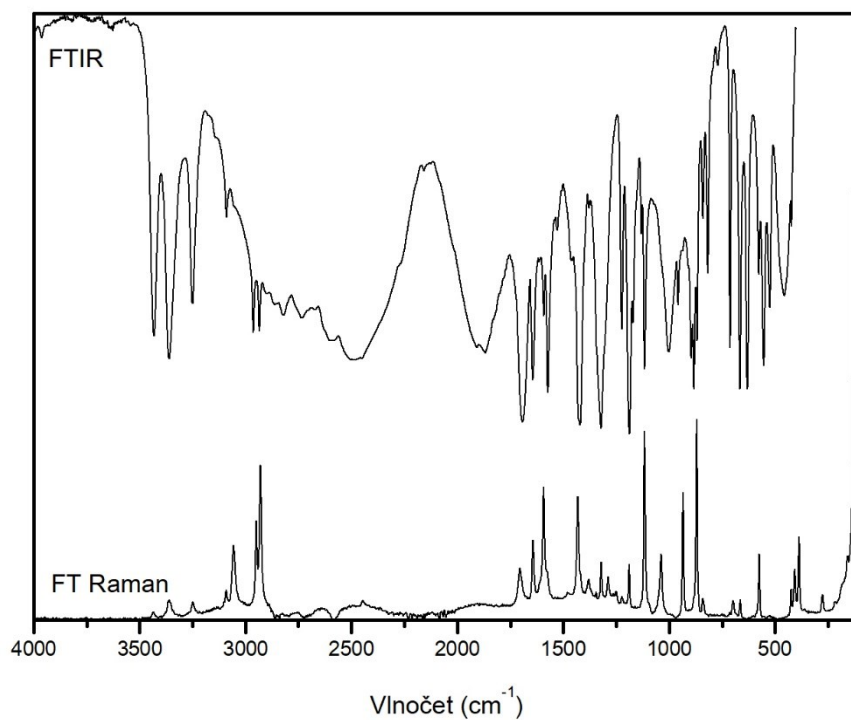
Obrázek 48: Porovnání infračerveného spektra 5-aminopyrimidinu s vypočtenými vibračními módy (zelené linie)



Obrázek 49: Porovnání Ramanova spektra 5-aminopyrimidinu s vypočtenými vibračními módy (červené linie)

Vibrační spektra aduktu 5-aminopyrimidin – kyselina jantarová (1/1) **5AMP-H<sub>2</sub>SUC** jsou uvedena na obrázku 50 a výčet pásů je uveden v příloze 3.2.1. Vibrační projevy 5-aminopyrimidinu jsou v souladu s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy kyseliny jantarové a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy molekuly kyseliny byly přiřazeny podle literatury [119, 120] a projevy vibrací NH<sub>2</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, silné pásy v oblasti 3400 – 2700 cm<sup>-1</sup> odpovídají projevům valenčních vibrací OH skupin kyseliny jantarové zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···N (2,566(2) a 2,717(2) Å) a NH<sub>2</sub> skupiny 5-aminopyrimidinu zapojené do vodíkových vazeb N–H···O (2,896(2) a 3,029(2) Å). Pásy v Ramanově spektru u 3090 a 3057 cm<sup>-1</sup> (3089 cm<sup>-1</sup> IR) odpovídají projevům valenčních vibrací CH skupin 5-aminopyrimidinu a silné pásy u 2949 a 2930 cm<sup>-1</sup> (2962 a 2933 cm<sup>-1</sup> IR) odpovídají valenčním vibracím CH<sub>2</sub> skupin kyseliny jantarové. Široký pás v infračerveném spektru u 1002 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit mimorovinné deformační vibraci NH<sub>2</sub> skupiny zapojené do systému vodíkových vazeb.

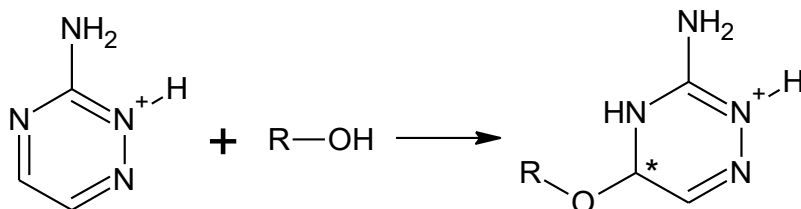
V souladu s výsledky RTG strukturální analýzy byly ve spektrech pozorovány pouze projevy protonizovaných karboxylových skupin. Projev valenční vibrace vazby C=O je jasně patrný jako silný pás u 1694 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru a slabší pás u 1704 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru. Pás u 1379 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru, pouze velmi slabě patrný v infračerveném spektru, byl přiřazen jako deformační vibrace CH<sub>2</sub> skupin a pás u 1287 cm<sup>-1</sup> viditelný pouze v Ramanově spektru jako valenční vibrace C–C vazeb a deformační vibrace CH<sub>2</sub> skupin. Poměrně silný pás v Ramanově spektru u 934 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenční a deformační vibraci uhlíkového skeletu a pásy v infračerveném spektru u 895 a 883 cm<sup>-1</sup> byly přiřazeny jako valenční vibrace vazeb C–C a C–O. Pás u 817 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru lze přiřadit jako deformační vibraci CH<sub>2</sub> skupin. Pás u 666 cm<sup>-1</sup> (664 cm<sup>-1</sup> Raman) lze přiřadit rovinné deformační vibraci CO skupiny a pás u 553 cm<sup>-1</sup> její mimorovinné deformační vibraci.



Obrázek 50: Infračervené a Ramanovo spektrum **5AMP-H<sub>2</sub>SUC**

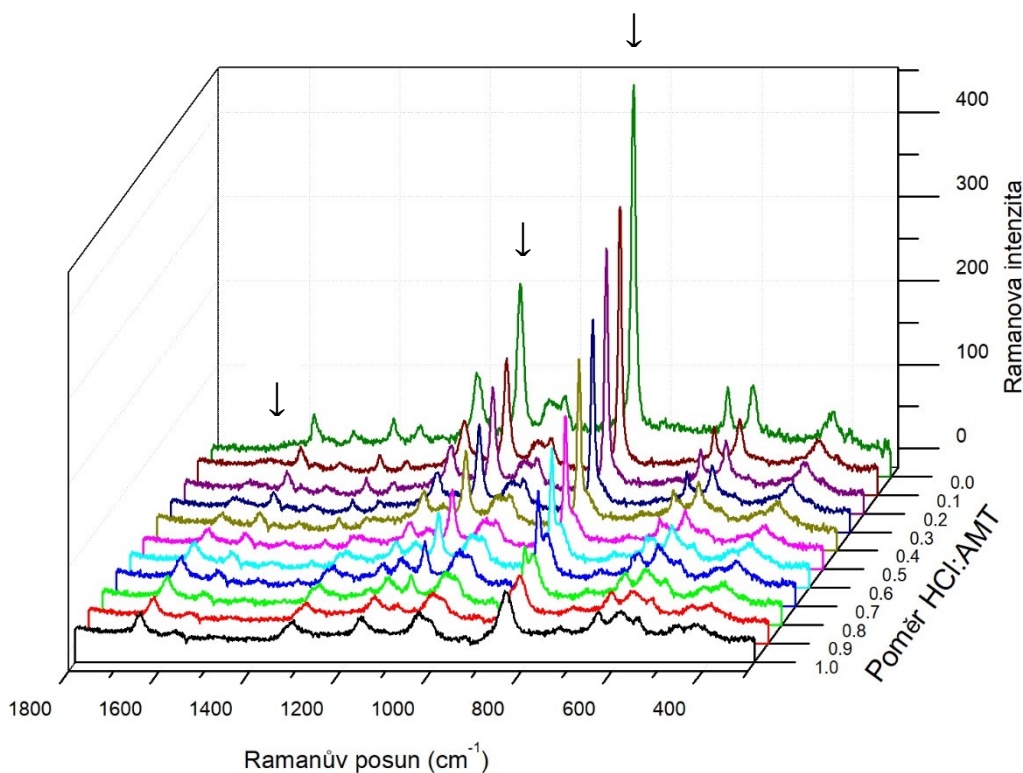
### 3.4 Sloučeniny odvozené od 3-amino-1,2,4-triazinu

Několik materiálů odvozených od 3-amino-1,2,4-triazinu bylo dříve připraveno a charakterizováno v rámci diplomové práce autora [102]. Se slabými kyselinami poskytuje 3-amino-1,2,4-triazin prosté adukty, nicméně pokud dojde k protonizaci, podléhá kationt nukleofilním adičním reakcím s rozpouštědlem za vzniku chirálních produktů (obrázek 51). V rámci diplomové práce byly popsány produkty reakcí s vodou, methanolem a ethanolem.

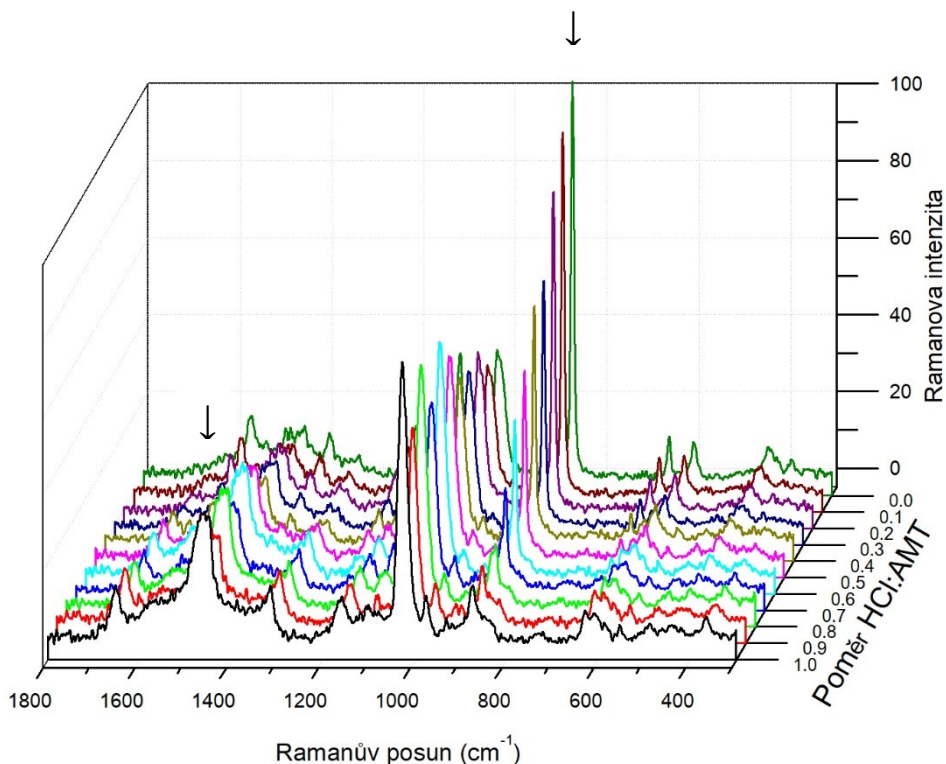


Obrázek 51: Adiční reakce na kationtu 3-amino-1,2,4-triazinia

Adiční reakce 3-amino-1,2,4-triazinu s vodou a methanolem byly také studovány pomocí Ramanovy spektroskopie v roztocích. K roztoku 3-amino-1,2,4-triazinu byl postupně přidáván roztok kyseliny chlorovodíkové a pro jednotlivé kroky byla zaznamenána Ramanova spektra. Výsledky shrnují obrázky 52 a 53.



Obrázek 52: Ramanova spektra vodných roztoků **AMT** a **HCl** pro různé poměry reaktantů. Charakteristické pásy 3-amino-1,2,4-triazinu a produktu adice jsou označeny šipkami.



Obrázek 53: Ramanova spektra methanolových roztoků **AMT** a **HCl** pro různé poměry reaktantů. Charakteristické pásy 3-amino-1,2,4-triazinu a produktu adice jsou označeny šipkami.

V obou případech je patrný pokles pásů příslušících 3-amino-1,2,4-triazinu a naopak nárůst intenzity pásů příslušících adičnímu produktu. Zejména je patrný pokles intenzity pásu u  $870\text{ cm}^{-1}$  odpovídajícího valenční vibraci kruhu a jeho posun k nižším vlnočtům a pokles intenzity pásu u  $1120\text{ cm}^{-1}$  odpovídajícího módu tvořenému valenční vibrací kruhu a deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny. Z pásů příslušících produktu adice je zejména patrný nárůst intenzity pásu u  $1660\text{ cm}^{-1}$  odpovídajícího módu tvořenému valenční vibrací kruhu s vibrací vazby  $\text{C}=\text{N}$  jako majoritní složkou a deformační vibrací skupiny  $\text{NH}$ . V případě methanolových roztoků byly pozorovány odpovídající spektrální změny i přes komplikaci způsobenou nižší rozpustností a částečným překryvem s projevy rozpouštědla. Příslušné pásy jsou v obrázcích označeny šipkami.

V této práci jsou prezentovány produkty reakcí s kyselinou malonovou, které nebyly dříve plně charakterizovány. Jedním z produktů je malonát 3-amino-5-hydroxy-5,6-dihydro-1,2,4-triazinia, tedy produkt adice molekuly vody na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia, připravený vychlazením roztoku. Druhý produkt, diskutovaný i v diplomové práci, vzniká adicí molekuly kyseliny malonové na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia a byl dříve neúplně charakterizován pouze pomocí vibrační spektroskopie.

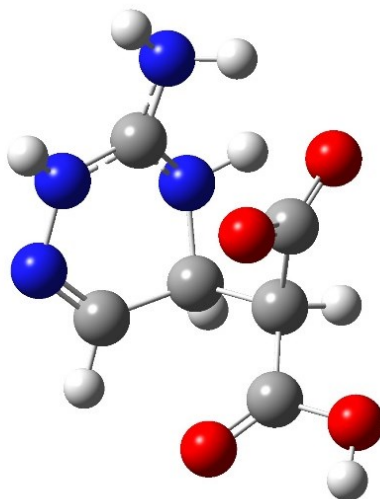
Princip adice kyseliny malonové lze rozšířit na  $\beta$ -diketony, což bylo dokázáno na příkladu acetylacetonu za vzniku kationtu 3-amino-(2,4-dioxopent-3-yl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia. Adiční reakce probíhají na kationtu, a tak je v tomto případě nutné dodat navíc kyselinu dostatečně silnou k protonizaci 3-amino-1,2,4-triazinu. Byl připraven dusičnan adičního produktu, který krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Výsledky jsou popsány v příložené publikaci B.

### 3.4.1 Produkty adičních reakcí 3-amino-1,2,4-triazinu

#### 3.4.1.1 Kvantově-chemické výpočty

Optimalizace molekuly 3-amino-1,2,4-triazinu, kationtu 3-amino-1,2,4-triazinia(1+) i kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia(1+) přítomného v produktu **HAMT-MAL** byla popsána v diplomové práci autora této práce [102]. Symetrie všech optimalizovaných molekul i kationtů odpovídá bodové grupě  $C_1$ , v případě kationtu 3-amino-1,2,4-triazinia dochází k výrazně větší výchylce amino skupiny mimo rovinu kruhu než v případě 4-aminopyrimidinia. Vypočtené hodnoty celkové hyperpolarizibility činí  $2,61 \cdot 10^{-30}$  esu (více než trojnásobek hodnoty pro močovinu) pro 3-amino-1,2,4-triazin,  $1,12 \cdot 10^{-30}$  esu (1,4-násobek hodnoty pro močovinu) pro kationt 3-amino-1,2,4-triazinia a  $1,03 \cdot 10^{-30}$  esu (1,3-násobek hodnoty pro močovinu) pro kationt 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia. Mírné snížení hodnoty hyperpolarizibility tohoto kationtu oproti kationtu 3-amino-1,2,4-triazinia je pravděpodobně způsobeno narušením aromatického charakteru triazinového kruhu. Vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.4.

Produkt adice kyseliny malonové, (3-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetát (obrázek 54), byl optimalizován DFT metodou (B3LYP) s bází 6-311+G(d,p). Optimalizovaná částice odpovídá bodové grupě symetrie  $C_1$ , vazebné délky a úhly a jejich srovnání s krystalovou strukturou produktu **AMT-MAL** shrnuje tabulka 9 a hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility shrnuje tabulka 10. Vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.5.



Obrázek 54: Optimalizovaná molekula (3-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu

Tabulka 9: Vazebné délky a úhly v molekule (3-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N1–N2	1,397	1,383(3)	N1–N2–C1	123,35	122,7(2)
N2–C1	1,335	1,340(3)	N2–C1–N3	117,48	119,8(2)
C1–N3	1,344	1,322(3)	N2–C1–N4	123,38	118,1(2)
C1–N4	1,344	1,330(3)	N3–C1–N4	119,11	122,2(2)
N3–C2	1,482	1,455(3)	C1–N3–C2	116,97	121,7(2)
C2–C3	1,517	1,502(3)	N3–C2–C3	106,06	109,0(2)
C3–N1	1,276	1,273(3)	C2–C3–N1	125,68	125,2(2)
C2–C5	1,568	1,561(4)	C3–N1–N2	115,81	116,7(2)
C5–C4	1,503	1,518(3)	C3–C2–C5	118,77	114,4(2)
C5–C6	1,601	1,531(3)	N3–C2–C5	109,09	110,6(2)
C4–O1	1,349	1,311(3)	C2–C5–C4	113,90	109,4(2)
C4–O2	1,210	1,207(3)	C2–C5–C6	107,44	109,9(2)
C6–O3	1,235	1,246(3)	C4–C5–C6	112,54	114,2(2)
C6–O4	1,261	1,270(3)	C5–C4–O1	110,95	111,4(2)
			C5–C4–O2	126,61	124,7(2)
			O1–C4–O2	122,44	123,9(2)
			C5–C6–O3	116,12	119,9(2)
			C5–C6–O4	113,24	116,7(2)
			O3–C6–O4	129,98	123,2(2)

Vypočtené hodnoty vazebných délek a úhlů opět poměrně dobře odpovídají naměřeným hodnotám. K největší odchylce v délce dochází u vazby C5–C6 (0,07 Å), tedy vazby mezi uhlíkovými atomy zbytku kyseliny malonové. Ve vazebných úhlech pak dochází k největší odchylce u úhlu O3–C6–O4 (6,8°), to je pravděpodobně způsobeno zapojením karboxylové skupiny do systému vodíkových vazeb ve struktuře, což není zohledněno ve výpočtu.

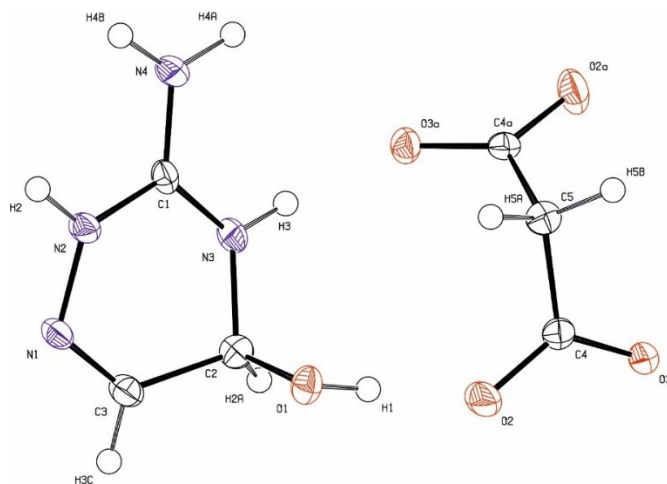
Tabulka 10: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita (3-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-1.49	1.06	0.91
Celkový dipólový moment $\mu = 5,1855$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yx}$
	$1.84 \cdot 10^{-23}$	$1.46 \cdot 10^{-24}$	$1.70 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$1.05 \cdot 10^{-24}$	$-6.63 \cdot 10^{-25}$	$1.38 \cdot 10^{-23}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyx}$
	$-3.69 \cdot 10^{-31}$	$1.81 \cdot 10^{-30}$	$-2.78 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyx}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyx}$
	$1.06 \cdot 10^{-30}$	$2.07 \cdot 10^{-32}$	$-1.06 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$6.08 \cdot 10^{-31}$	$-2.43 \cdot 10^{-31}$	$4.81 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
	$6,45 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 3,30 \cdot 10^{-30}$	

Vypočtená hodnota hyperpolarizibility odpovídá více než čtyřnásobku hodnoty pro močovinu, oproti kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia vzniklému adicí vody tak dochází k prudkému zvýšení. Příprava krystalických materiálů odvozených od (3-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu je ale obtížná z důvodu dalších reakcí 3-amino-1,2,4-triazinu s kyselinou malonovou.

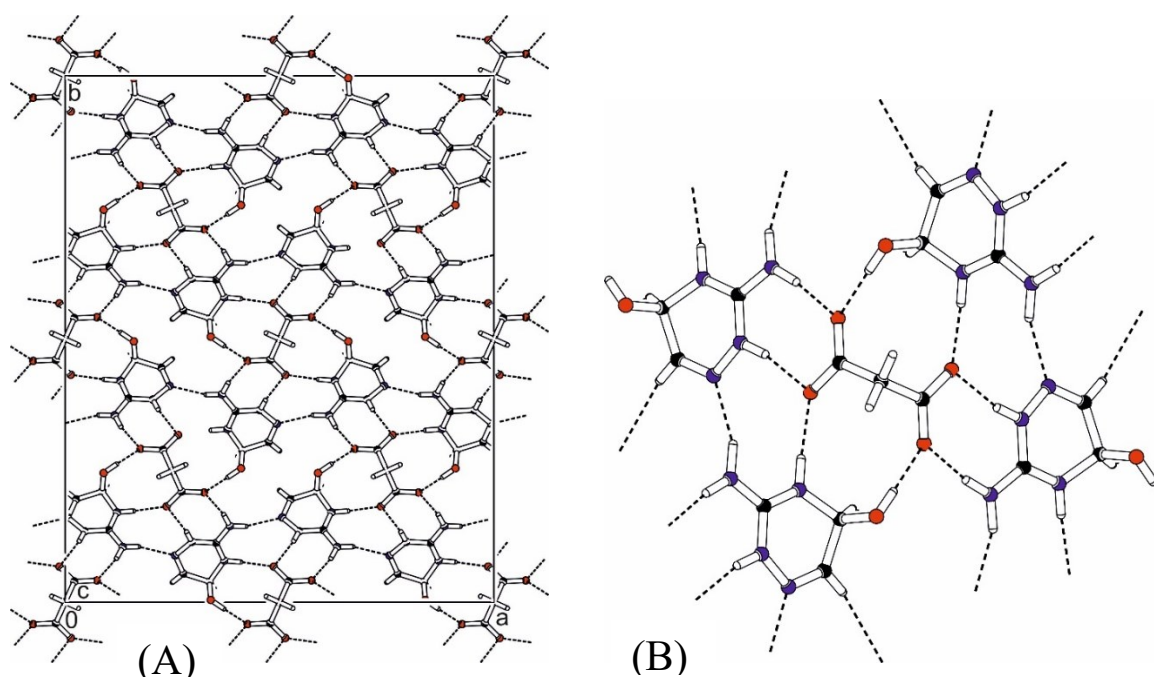
### 3.4.1.2 RTG strukturní analýza

Malonát 3-amino-5-hydroxy-5,6-dihydro-1,2,4-triazinia(1+) **HAMT-MAL** (obrázek 55) krystalizuje v ortorombické krystalové soustavě s prostorovou grupou *Fdd2*. Dochází zde k výše popsané adici molekuly vody na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia a výsledná struktura (obrázek 56 (A)) obsahuje oba enantiomery chirálního produktu. Každý malonátový aniont ve struktuře je obklopen čtyřmi kationty 3-amino-5-hydroxy-5,6-dihydro-1,2,4-triazinia (obrázek 56 (B)), a to tak, že se dvěma tvoří vodíkové vazby typu N–H···O (2,825(2) – 2,913(2) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  a se dvěma tvoří vazby typu N–H···O (2,807(2) Å) a O–H···O (2,624(2) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(10)$ . Mezi kationty dochází k tvorbě vodíkových vazeb N–H···N (2,913(2) Å) a C–H···O (3,313(2) – 3,382(2) Å) za vzniku řetězců *C*(5).



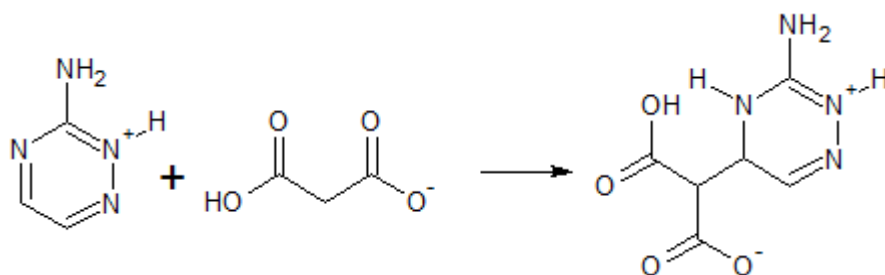
Obrázek 55: Nezávislá část **HAMT-MAL** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti



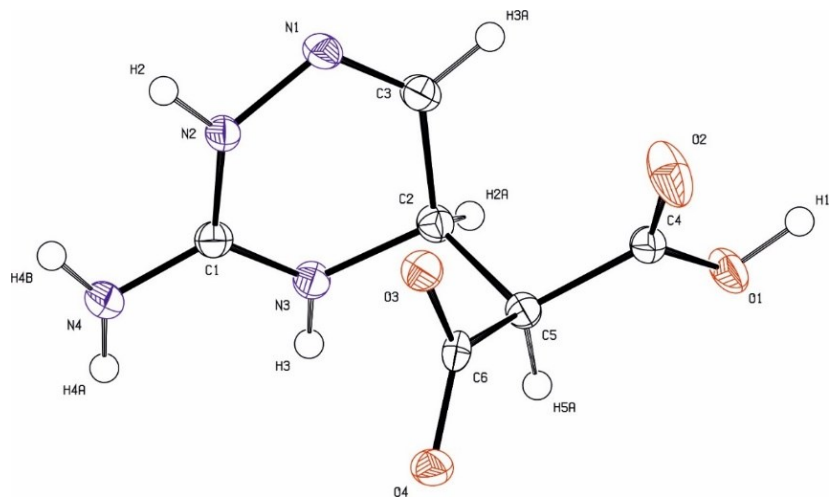


Obrázek 56: Uspořádání v krystalu **HAMT-MAL** (A) a detail uspořádání ve struktuře (B)

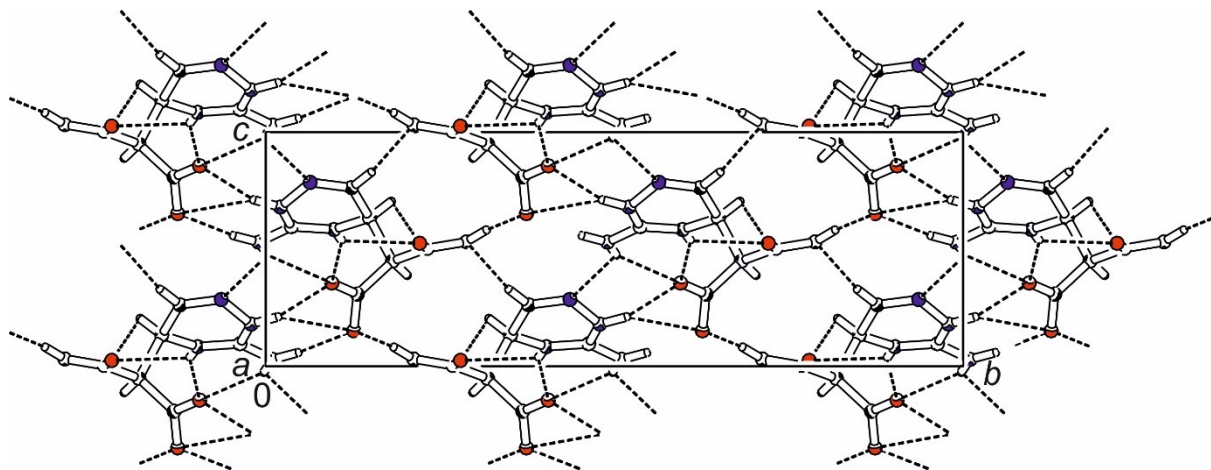
Produkt adice kyseliny malonové na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia **AMT-Mal** (obrázek 58) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *Cc*. Molekula kyseliny malonové se aduje prostředním atomem uhlíku na triazinový kruh za vzniku chirálního produktu, obdobně jako v případě adice vody nebo alkoholů (obrázek 57). Ve struktuře jsou molekuly ve formě zwitteriontů, jedna karboxylová skupina je deprotonizovaná a triazinový kruh je jednou protonizovaný. Díky velkému počtu donorů i akceptorů vodíkových vazeb je krystalová struktura poměrně složitá (obrázek 59). Zbytky kyseliny malonové tvoří řetězce  $C(6)$  propojené silnou vodíkovou vazbou  $O-H\cdots O$  (2,528(3) Å), což má za následek prodloužení vazby C4-O1 (1,311(3) Å) oproti vazbě C6-O4 (1,270(3) Å). Triazinové kruhy jsou vzájemně rovnoběžné a jsou uspořádány do sloupců ve směru osy *a*. V rámci sloupce jsou molekuly propojeny větvenou vodíkovou vazbou  $O\cdots(NH)\cdots O$  (2,870(3) a 3,056(3) Å) za vzniku cyklu  $R_1^2(6)$  doplněnou o jednu vazbu  $N-H\cdots O$  (3,183(3) Å) a dvě vazby  $C-H\cdots O$  (3,031(3) a 3,218(3) Å). Jednotlivé sloupce jsou pak propojeny větvenou vazbou  $O\cdots(NH)\cdots O$  (2,868(3) a 3,142(3) Å) za vzniku cyklu  $R_1^2(4)$ , vazbou  $N-H\cdots O$  (2,885(3) Å) a  $N-H\cdots N$  (2,969(3) Å). Zbývající vazebné motivy lze popsat deskriptory  $R_2^1(6)$  a  $R_2^2(5)$ .



Obrázek 57: Schéma reakce kationtu 3-amino-1,2,4-triazinia s kyselinou malonovou



Obrázek 58: Nezávislá část *AMT-MAL* s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

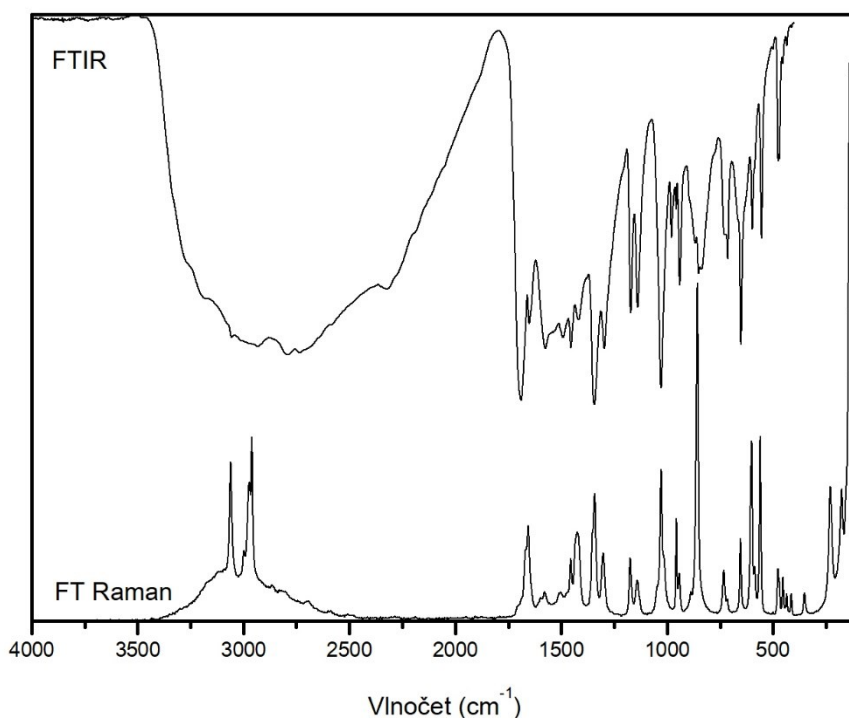


Obrázek 59: Uspořádání v krystalu *AMT-MAL*

### 3.4.1.3 Vibrační spektroskopie

Vibrační spektra malonátu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia jsou uvedena na obrázku 60 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.3.1. Vibrační projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány v diplomové práci autora této práce [102], dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [119, 44] a projevy vibrační  $\text{NH}_x$  a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, silné pásy v oblasti  $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají projevům valenčních vibrační OH skupiny zapojené do vodíkové vazby typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,624(2) \text{ \AA}$ ) a  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,761(2) - 2,825(2) \text{ \AA}$ ) a  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  ( $2,913(2) \text{ \AA}$ ). Pás v Ramanově spektru u  $3060 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá projevům valenčních vibrační CH skupin triazinového kruhu a pásy u  $2973$  s  $2961 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibračním  $\text{CH}_2$  skupiny aniontu.

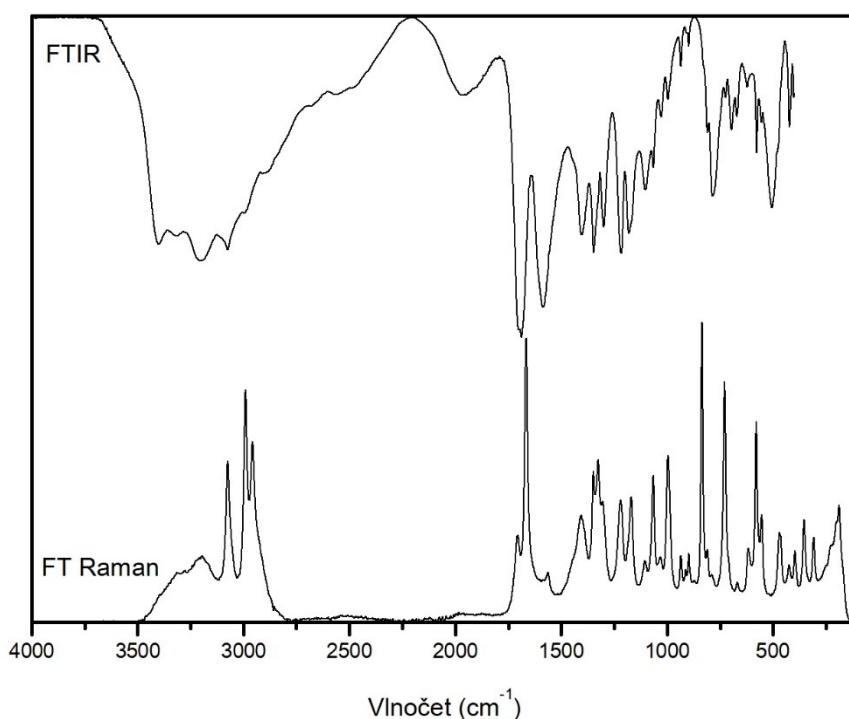
V souladu s výsledky RTG strukturální analýzy byly ve spektrech pozorovány pouze projevy karboxylátových skupin. Pás u  $1454 \text{ cm}^{-1}$  ( $1455 \text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá deformační vibrační  $\text{CH}_2$  skupiny a široký pás u  $1418 \text{ cm}^{-1}$  ( $1424 \text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá symetrické valenční vibrační karboxylátových skupin. Pás u  $956 \text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru byl přiřazen jako valenční vibrace  $\text{C}-\text{C}$  vazeb. Pás u  $651 \text{ cm}^{-1}$  ( $653 \text{ cm}^{-1}$  Raman) lze přiřadit jako „wagging“ vibrace karboxylátových skupin.



Obrázek 60: Infračervené a Ramanovo spektrum *HAMT-MAL*

Vibrační spektra produktu adiční reakce **AMT-MAL** jsou uvedena na obrázku 61 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.3.2. Z důvodu poměrně velkého počtu energeticky blízkých vibračních módů bylo přiřazení na základě kvantově-chemických výpočtů provedeno pouze pro nejvýznamnější pásy a jejich skupiny. Projevy vibrací  $\text{NH}_x$  a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pásy v oblasti  $3400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím OH skupiny zapojené do vodíkové vazby typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,528(3) \text{ \AA}$ ) a  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,868(3) - 3,183(3) \text{ \AA}$ ) a  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  ( $2,969(3) \text{ \AA}$ ). Pásy u  $3075 \text{ cm}^{-1}$  v obou spektrech a u  $2991$  a  $2958 \text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru odpovídají valenčním vibracím CH skupin.

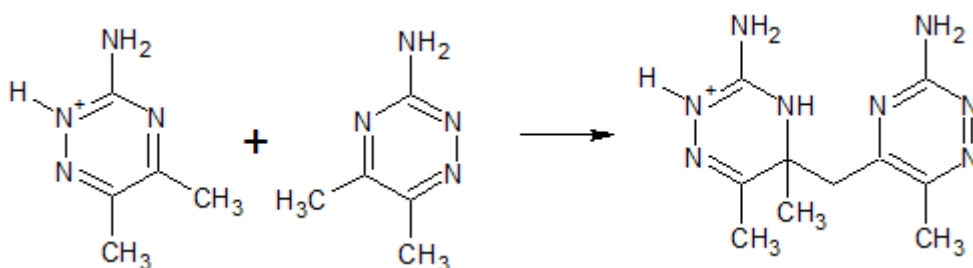
Pásy v oblasti  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  v obou spektrech odpovídají překrývajícím se projevům valenční vibrace  $\text{C}=\text{O}$  vazby, antisymetrické valenční vibrace karboxylátové skupiny, valenční vibrace kruhu, valenční vibrace vazby  $\text{C}-\text{NH}_2$  a deformačních vibrací  $\text{NH}_x$  skupin. Široký pás u  $1585 \text{ cm}^{-1}$  ( $1562 \text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá směsnému módu tvořenému valenční vibrací kruhu a deformační vibrací skupin  $\text{C}-\text{NH}_2$  a CH a pás u  $1401 \text{ cm}^{-1}$  ( $1406 \text{ cm}^{-1}$  Raman) byl přiřazen jako mód tvořený valenční vibrací kruhu a vazeb  $\text{C}-\text{C}$  a  $\text{C}-\text{NH}_2$  a deformační vibrací skupin CH, NH a OH. Pás u  $1347 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a pásy u  $1348$  a  $1326 \text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru odpovídají deformačním vibracím CH, NH a OH skupin a pás u  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ( $1304 \text{ cm}^{-1}$  Raman) lze přiřadit jako směsný mód tvořený valenční vibrací vazby  $\text{C}-\text{C}$ , valenční a deformační vibrací karboxylátové skupiny a deformačními vibracemi CH a NH skupin. Pásy u  $1216$  a  $1180 \text{ cm}^{-1}$  ( $1220$  a  $1169 \text{ cm}^{-1}$  Raman) byly přiřazeny jako módy tvořené valenčními vibracemi kruhu a deformačními vibracemi skupin OH, CH a  $\text{NH}_2$ . Pásy v oblasti  $1100 - 750 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají směsným módům tvořeným valenčními a deformačními vibracemi kruhu a části molekuly odvozené od kyseliny malonové a pásy u nižších vlnočtů odpovídají směsným deformačním módům zahrnujícím většinu molekuly.



Obrázek 61: Infračervené a Ramanovo spektrum AMT-MAL

### 3.5 Sloučeniny odvozené od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

Z literatury je známa jedna sůl odvozená od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu, a to dusičnan 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia(1+) [104]. Jedná se o prostou sůl připravenou krystalizací z vodného roztoku za laboratorní teploty a příprava byla v rámci této práce reprodukována. Obdobně byla připravena řada nových solí a aduktů s anorganickými i organickými kyselinami. S kyselinou malonovou podléhá 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin obdobné reakci jako 3-amino-1,2,4-triazin za vzniku adičního produktu **ADMT-Mal**. Dále v kyselém prostředí podléhá 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin dimerizaci za vzniku nové C-C vazby (obrázek 62) a vzniklý dimerní kationt (**ADMTd**) byl pozorován v jednu i dvakrát protonizované formě. Získané krystalické materiály odvozené od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu shrnuje tabulka 11, základní krystalografická data jsou shrnuta v příloze 1.3.



Obrázek 62: Reakční schéma dimerizace 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

Tabulka 11: Krystalické materiály odvozené od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

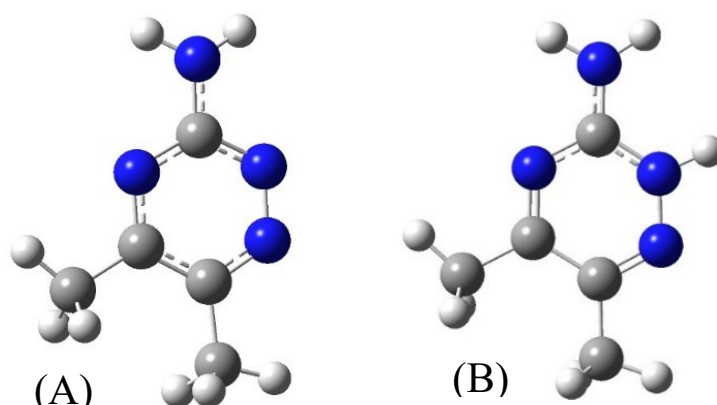
Kyselina	Poměr	Produkt	CCDC kód
HCl	1:1	<b>ADMT-Cl</b>	1893010
	2:1	<b>ADMTd-Cl</b>	1893113
HNO <sub>3</sub>	1:1	<b>ADMT-NO<sub>3</sub></b>	954880*
	2:1	<b>ADMTd-NO<sub>3</sub></b>	1893069
	1:3	<b>ADMTd(2+)-NO<sub>3</sub></b>	1893112
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1, 2:1	<b>ADMTd(2+)-SO<sub>4</sub></b>	1893107
	1:4	<b>ADMTd(2+)-HSO<sub>4</sub></b>	1893108
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1:1, 2:1	<b>ADMTd-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub></b>	1893070
HClO <sub>4</sub>	1:1	<b>ADMTd-ClO<sub>4</sub></b>	1893099
	1:2	<b>ADMT-ClO<sub>4</sub></b>	1893098
	3:1	<b>ADMT-ADMTd-ClO<sub>4</sub></b>	1893100
kyselina šťavelová	1:1	<b>ADMTd-OX</b>	1893067
	1:2	<b>ADMT-OX</b>	1893067
kyselina malonová	1:1	<b>ADMT-MAL</b>	1893109
kyselina jantarová	1:1	<b>ADMT-H<sub>2</sub>SUC</b>	1893101
kyselina glutarová	1:1	<b>ADMT-H<sub>2</sub>GLU</b>	1893102

\* Dříve známá sloučenina

### 3.5.1 Soli 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia a adukty 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

#### 3.5.1.1 Kvantově-chemické výpočty

Molekula 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu i kationt 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia (obrázek 63) byly optimalizovány DFT metodou (B3LYP) s bází 6-311+G(d,p). Obě optimalizované částice odpovídají svou symetrií bodové grupě  $C_1$ , nicméně obdobně jako v předchozích případech leží amino skupina kationtu téměř v rovině kruhu a symetrie se tak blíží bodové grupě  $C_s$ . K protonizaci dochází podle výpočtu na dusíkovém atomu N2, což bylo potvrzeno v získaných strukturách. Srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů nenabitě molekuly se strukturami 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu [103] a připravených aduktů shrnuje tabulka 12, srovnání kationtu se strukturami dusičnanu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia [104] a připravených solí shrnuje tabulka 13. Vypočtené hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility shrnují tabulky 14 pro nenabitou molekulu a 15 pro kationt. Vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.6 a 2.7.



Obrázek 63: Optimalizovaná molekula 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu (A) a kationt 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia(1+) (B)

Tabulka 12: Vazebné délky a úhly v molekule 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–N2	1,324	1,344(4) – 1,348(2)	N1–N2–C1	117,7	117,3(1) – 117,9(3)
N2–C1	1,342	1,338(4) – 1,345(2)	N2–C1–N3	125,7	124,4(1) – 125,1(2)
C1–N3	1,347	1,356(4) – 1,368(2)	N2–C1–N4	116,9	117,6(3) – 118,7(1)
C1–N4	1,364	1,333(2) – 1,353(4)	N3–C1–N4	117,5	116,6(1) – 117,3(3)
N3–C2	1,324	1,314(2) – 1,325(4)	C1–N3–C2	116,0	115,7(3) – 116,9(1)
C2–C3	1,417	1,409(5) – 1,427(2)	N3–C2–C3	120,2	120,2(1) – 120,8(3)
C3–N1	1,332	1,315(4) – 1,324(2)	C2–C3–N1	119,9	119,3(1) – 120,2(2)
C2–C4	1,502	1,491(2) – 1,504(5)	C3–N1–N2	120,6	120,3(3) – 121,4(1)
C3–C5	1,503	1,498(4) – 1,500(2)	N3–C2–C4	117,9	117,3(1) – 118,6(1)
			C3–C2–C4	122,0	120,9(2) – 122,0(1)
			C2–C3–C5	123,1	122,2(1) – 123,3(1)
			N1–C3–C5	117,1	117,4(3) – 118,5(1)

Tabulka 13: Vazebné délky a úhly v kationtu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia(1+)

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–N2	1,346	1,351(2) – 1,357(3)	N1–N2–C1	124,2	123,5(2) – 124,0(2)
N2–C1	1,349	1,331(3) – 1,347(3)	N2–C1–N3	119,8	120,4(1) – 121,0(1)
C1–N3	1,348	1,355(2) – 1,369(3)	N2–C1–N4	121,5	120,4(1) – 121,2(2)
C1–N4	1,331	1,306(3) – 1,326(2)	N3–C1–N4	118,7	118,0(2) – 118,7(1)
N3–C2	1,313	1,303(3) – 1,309(2)	C1–N3–C2	118,5	116,9(2) – 117,2(1)
C2–C3	1,459	1,443(2) – 1,450(2)	N3–C2–C3	120,7	121,2(1) – 121,5(2)
C3–N1	1,304	1,299(3) – 1,305(3)	C2–C3–N1	119,7	120,3(1) – 120,8(2)
C2–C4	1,488	1,484(2) – 1,491(3)	C3–N1–N2	117,3	116,1(2) – 116,8(1)
C3–C5	1,496	1,489(4) – 1,498(2)	N3–C2–C4	118,4	117,7(2) – 118,4(1)
			C3–C2–C4	120,9	120,3(2) – 120,9(2)
			C2–C3–C5	122,7	121,3(1) – 122,3(2)
			N1–C3–C5	117,7	117,1(2) – 118,0(1)

Jak je patrné z tabulek 12 a 13, vypočtené hodnoty vazebných délek a úhlů velmi přesně odpovídají naměřeným hodnotám pro nenabitou molekulu i pro kationt. K největším odchylkám ve vypočtené délce vazeb oproti naměřeným hodnotám dochází pro nenabitou molekulu i kationt u vazby C1–N4 (0,031 a 0,025 Å) a k největším úhlovým odchylkám dochází pro nenabitou molekulu u úhlu N2–C1–N4 (1,8°) a pro kationt u úhlu C1–N3–C2 (1,6°).

Tabulka 14: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-0,30	1,09	-0,21
Celkový dipólový moment $\mu = 2,91$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$1,85 \cdot 10^{-23}$	$-2,28 \cdot 10^{-26}$	$1,36 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$3,50 \cdot 10^{-26}$	$2,04 \cdot 10^{-26}$	$8,37 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-2,04 \cdot 10^{-30}$	$-7,09 \cdot 10^{-31}$	$2,29 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyv}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$6,77 \cdot 10^{-31}$	$-1,02 \cdot 10^{-31}$	$-4,94 \cdot 10^{-33}$
	$\beta_{vyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{vzz}$
	$-2,01 \cdot 10^{-32}$	$7,43 \cdot 10^{-32}$	$1,64 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
	$-1,51 \cdot 10^{-32}$	$\beta_{tot} = 1,74 \cdot 10^{-30}$	

Tabulka 15: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin(1+)

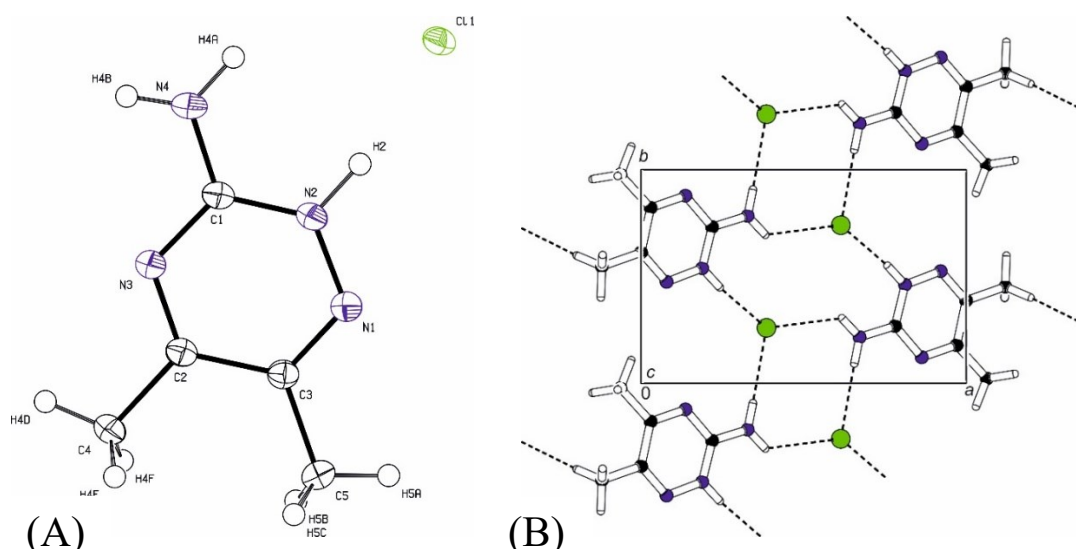
Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	1,27	-0,12	0,00002
	Celkový dipólový moment $\mu = 3,25$ Debye		
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yx}$
	$1,77 \cdot 10^{-23}$	$-1,68 \cdot 10^{-25}$	$1,25 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$-1,11 \cdot 10^{-29}$	$2,32 \cdot 10^{-29}$	$7,42 \cdot 10^{-24}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyx}$
	$-4,06 \cdot 10^{-31}$	$-5,79 \cdot 10^{-31}$	$8,79 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyx}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyx}$
	$2,58 \cdot 10^{-31}$	$-1,84 \cdot 10^{-35}$	$3,42 \cdot 10^{-36}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$-3,61 \cdot 10^{-36}$	$-5,54 \cdot 10^{-32}$	$9,54 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$1,27 \cdot 10^{-35}$	$\beta_{tot} = 4,75 \cdot 10^{-31}$		

V případě nenabitě molekuly dosahuje vypočtená hodnota první hyperpolarizibility více než dvojnásobku hodnoty pro močovinu, v případě kationtu pak dochází k prudkému poklesu na zhruba polovinu hodnoty pro močovinu. Pro přípravu NLO materiálů na bázi 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu je tedy vhodnější využít slabé kyseliny, nicméně i kationt je v této oblasti využitelný.



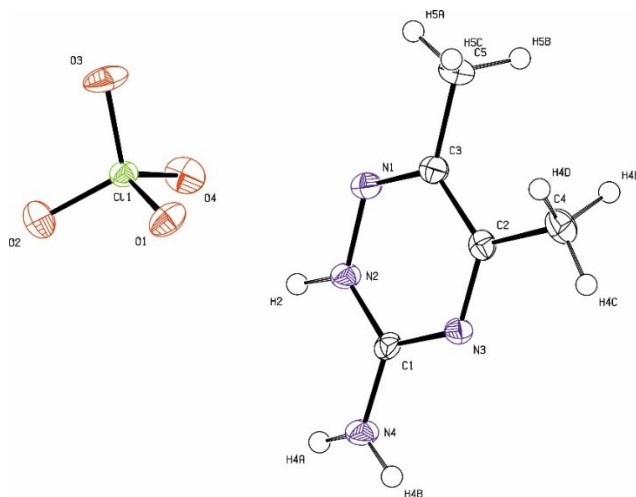
### 3.5.1.2 RTG strukturní analýza

Chlorid 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia **ADMT-Cl** (obrázek 64 (A)) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/n$ . Obdobně jako v případě chloridů odvozených od 4-aminopyrimidinu je struktura vrstevnatá, ovšem v tomto případě nedochází k propojení celých vrstev systémem vodíkových vazeb. Místo toho jsou vrstvy tvořeny oddělenými pásy s chloridovými anionty umístěnými uprostřed a methylovými skupinami báze směřujícími ven (obrázek 64 (B)). Každý aniont tvoří tři vodíkové vazby typu  $N-H\cdots Cl$ , dvě k  $NH_2$  skupinám kationtů (délky 3,238(1) a 3,282(1) Å) a jednu k protonizované  $NH$  skupině (3,034(1) Å), za vzniku cyklů  $R_2^2(8)$  a  $R_4^2(12)$ . Mezi vrstvami dochází pouze ke slabé vodíkové vazbě  $C-H\cdots Cl$  (3,714(1) Å) k jedné z methylových skupin.

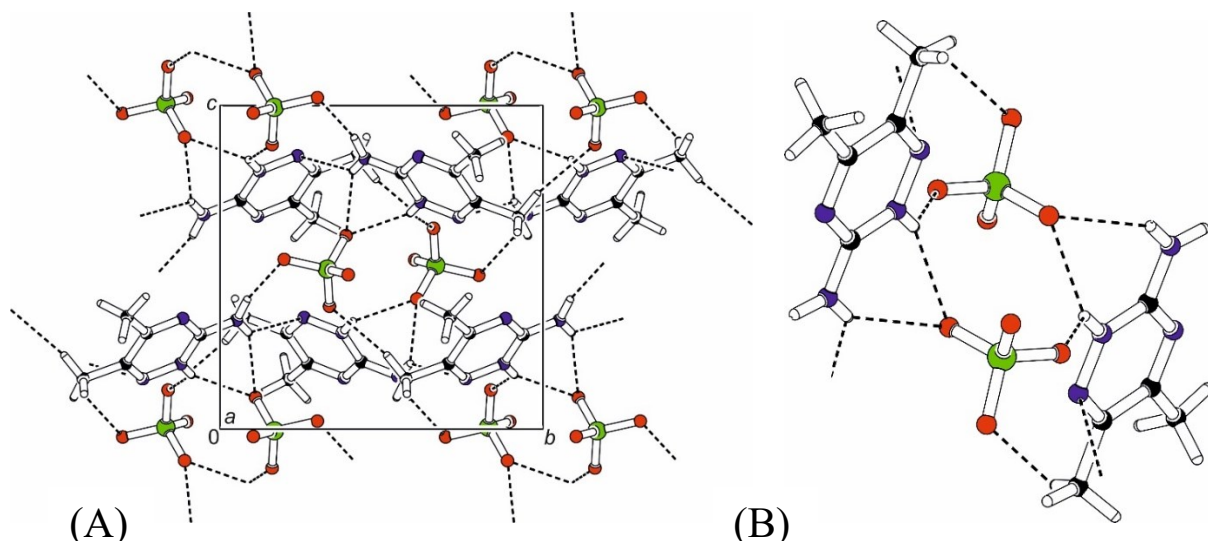


Obrázek 64: Nezávislá část **ADMT-Cl** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) a uspořádání v krystalu (B)

Chloristan 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia **ADMT-ClO<sub>4</sub>** (obrázek 65) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/n$ . Struktura je tvořena řetězcí  $C(5)$  tvořenými kationty propojenými pomocí vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots N$  (3,237(3) Å). Každý kationt je dále vázán ke čtyřem aniontům. S jedním tvoří dvojici vodíkových vazeb  $N-H\cdots O$  (2,846(3) a 3,058(3) Å) za vzniku cyklu  $R_2^1(6)$ , se dvěma po jedné vazbě  $N-H\cdots O$  (2,985(3) – 3,058(3) Å) a ke čtvrtému je vázán pouze slabou vazbou  $C-H\cdots O$  (3,506(4) Å) (obrázek 66 (A)). Dva anionty a dva kationty tvoří centrosymetrický cyklus  $R_2^4(8)$  za účasti dvou větvených vodíkových vazeb  $O\cdots(NH)\cdots O$  (obrázek 66 (B)).

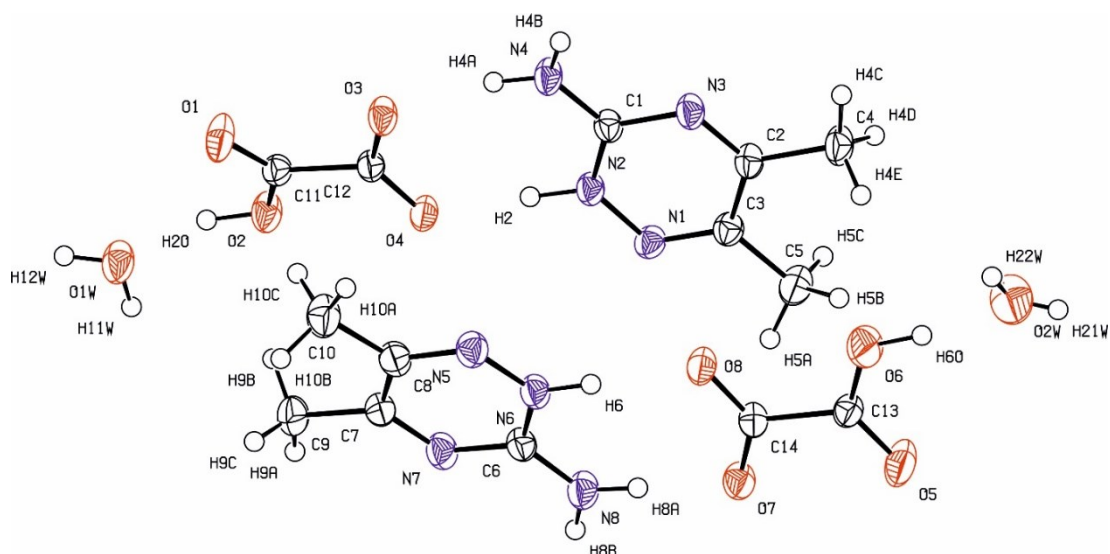


Obrázek 65: Nezávislá část **ADMT-CIO<sub>4</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

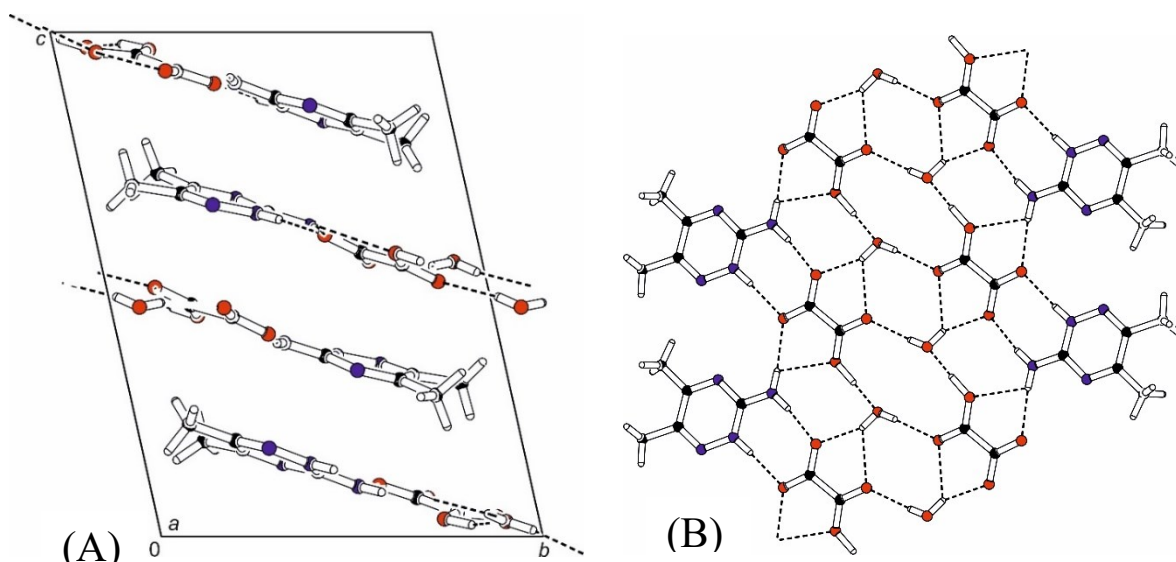


Obrázek 66: Uspořádání v krystalu **ADMT-CIO<sub>4</sub>** (A) a detail uspořádání ve struktuře (B)

Hydrát hydrogenoxalátu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia **ADMT-HOX** (obrázek 67) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Struktura je tvořena nekonečnými plochými pásy, ve kterých se anionty a molekuly vody nacházejí uprostřed a kationty na okrajích s methylovými skupinami směřovanými vně (obrázek 68 (B)), obdobně jako v případě **ADMT-Cl**. Střed pásu je složen ze střídajících se cyklů  $R_2^2(8)$  a  $R_4^4(12)$  tvořených hydrogenoxalátovými anionty a molekulami vody propojenými vodíkovými vazbami O–H $\cdots$ O (2,551(2) – 3,117(2) Å), doplněnými o cykly  $R_1^2(5)$  tvořené větvenou vazbou O $\cdots$ (OH) $\cdots$ O mezi aniontem a molekulou vody (2,699(2) a 3,117(2) Å). Kationty jsou vázány na okrajích pásů párem vodíkových vazeb N–H $\cdots$ O (2,792(2) – 2,827(2) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  k jednomu aniontu a větvenou vazbou O $\cdots$ (NH) $\cdots$ O (2,862(2) a 2,982(2) Å) za vzniku cyklu  $R_1^2(5)$  ke druhému. Mezi pásy nedochází ke vzniku vodíkových vazeb ani k  $\pi$ - $\pi$  interakci aromatických systémů. Uspořádání pásů v krystalu je znázorněno na obrázku 68 (A).

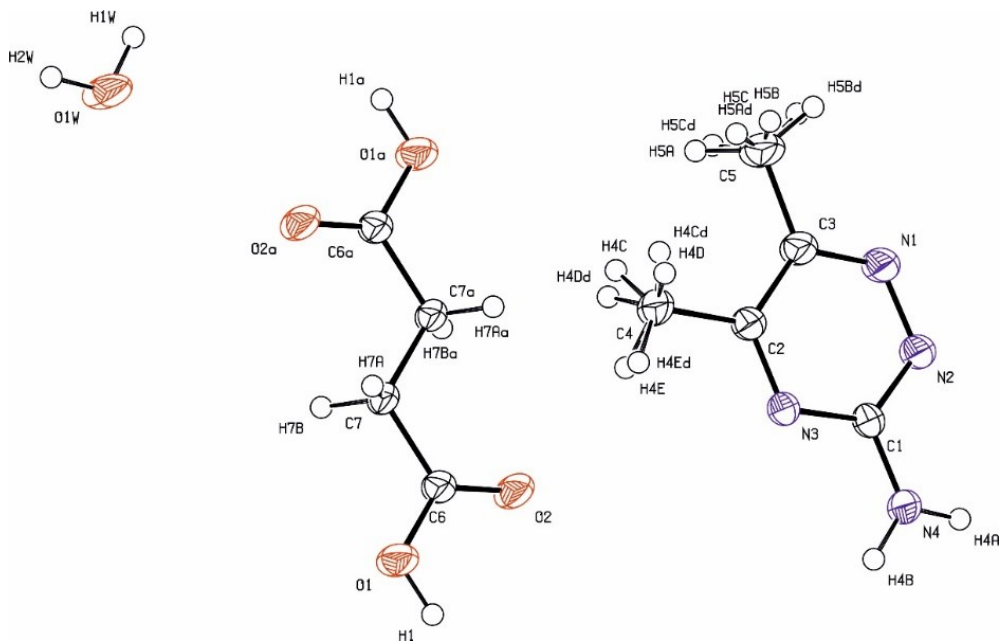


Obrázek 67: Nezávislá část **ADMT-HOX** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

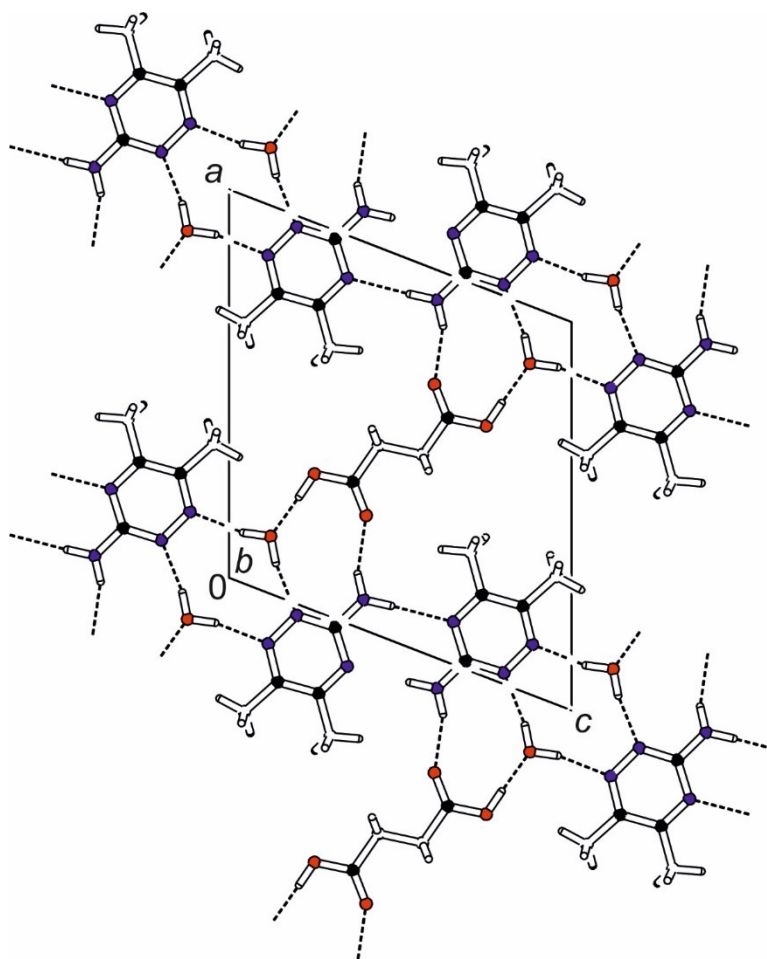


Obrázek 68: Uspořádání v krystalu **ADMT-HOX** (A) a detail uspořádání ve struktuře (B)

Dihydrát aduktu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin – kyselina jantarová (2/1) **ADMT-H<sub>2</sub>SUC** (obrázek 69) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $C2/m$ . Struktura obsahuje centrosymetrické páry molekul 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu propojené cyklem vodíkových vazeb  $R_2^2(8)$  s délkou vazby  $N-H\cdots N$  3,112(2) Å. Tyto páry jsou dále propojeny přes molekuly kyseliny jantarové a vody do vrstev (obrázek 70) tak, že karboxylová skupina kyseliny, molekula vody a molekula triazinu tvoří vždy cyklus  $R_3^3(10)$  propojený vodíkovými vazbami  $O-H\cdots O$  (2,562(2) Å),  $O-H\cdots N$  (2,793(2) Å) a  $N-H\cdots O$  (2,830(2) Å) a dvě molekuly vody spolu se dvěma molekulami triazinu tvoří cyklus  $R_2^4(10)$  vázaný vodíkovými vazbami  $O-H\cdots N$  (2,793(2) – 2,830(2) Å). Mezi jednotlivými vrstvami nedochází ke vzniku vodíkových vazeb ani k  $\pi$ - $\pi$  interakci mezi aromatickými systémy. V krystalu **ADMT-H<sub>2</sub>SUC** se jak kation, tak anion nachází na prvcích symetrie. Vodíkové atomy methylových skupin kationtu symetrii zrcadlení nespĺňují a zobrazují se tedy ve dvou různých polohách.

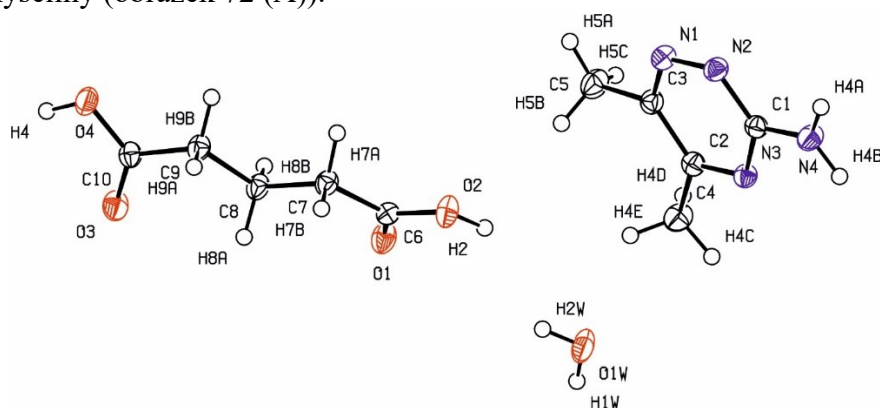


Obrázek 69: Nezávislá část *ADMT-H<sub>2</sub>SUC* s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

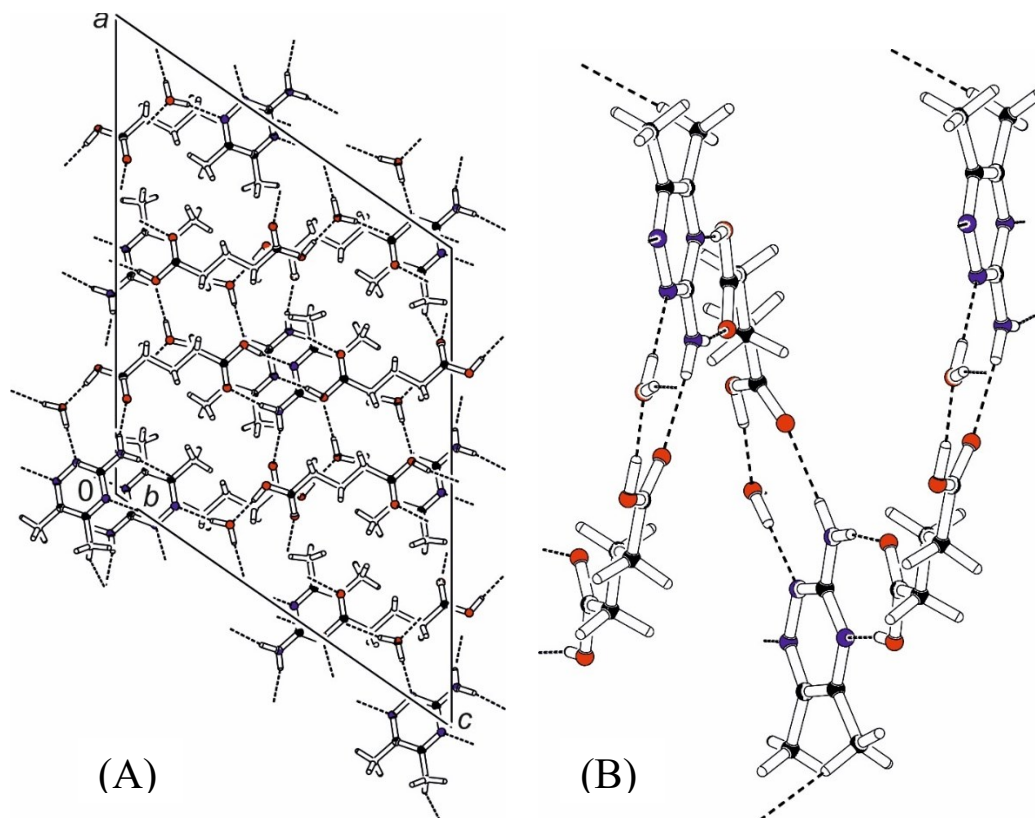


Obrázek 70: Uspořádání v krystalu *ADMT-H<sub>2</sub>SUC*

Hydrát aduktu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin – kyselina glutarová (1/1) **ADMT-H<sub>2</sub>GLU** (obrázek 71) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *C2/c*. Ve struktuře jsou molekuly 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu, kyseliny glutarové a vody uspořádány do šroubovic ve směru osy *b* (obrázek 72 (B)), a to tak, že každá molekula triazinu tvoří s karboxylovou skupinou jedné molekuly kyseliny cyklus  $R_2^2(8)$  propojený vodíkovými vazbami O–H···N (2,784(1) Å) a N–H···O (2,927(1) Å) a s druhou molekulou kyseliny a molekulou vody cyklus  $R_3^3(10)$  propojený vodíkovými vazbami O–H···O (2,623(2) Å), O–H···N (2,877(2) Å) a N–H···O (2,836(2) Å). Tyto šroubovice jsou vzájemně propojeny vodíkovými vazbami typu O–H···N (2,862(1) Å) mezi molekulou vody a triazinu. Dále dochází ke vzniku slabé vodíkové vazby C–H···O (2,862(1) Å) mezi methylovou skupinou triazinu a molekulou kyseliny (obrázek 72 (A)).



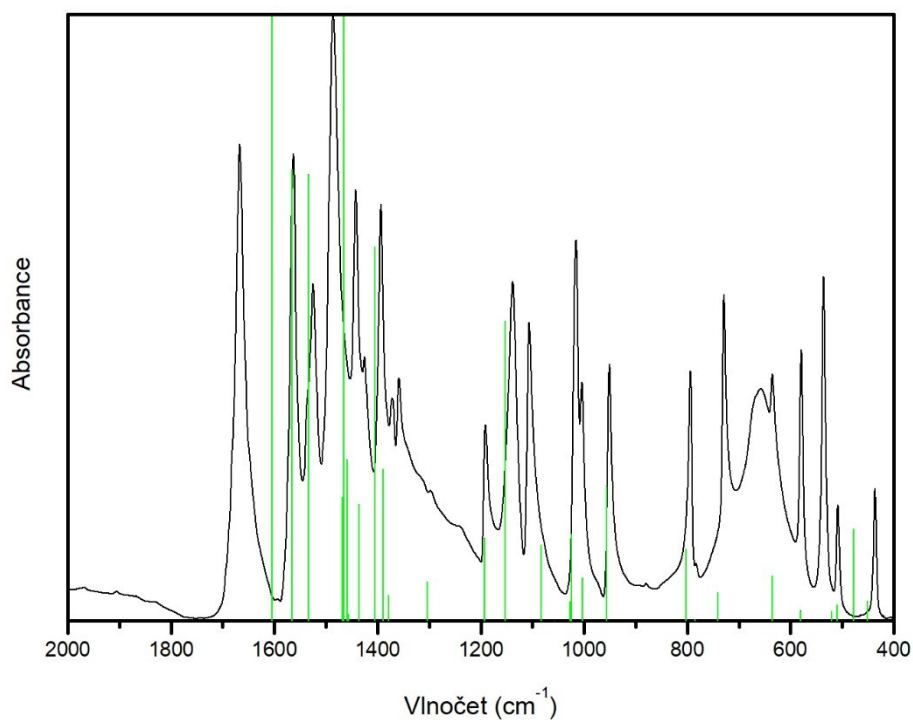
Obrázek 71: Nezávislá část **ADMT-H<sub>2</sub>GLU** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti



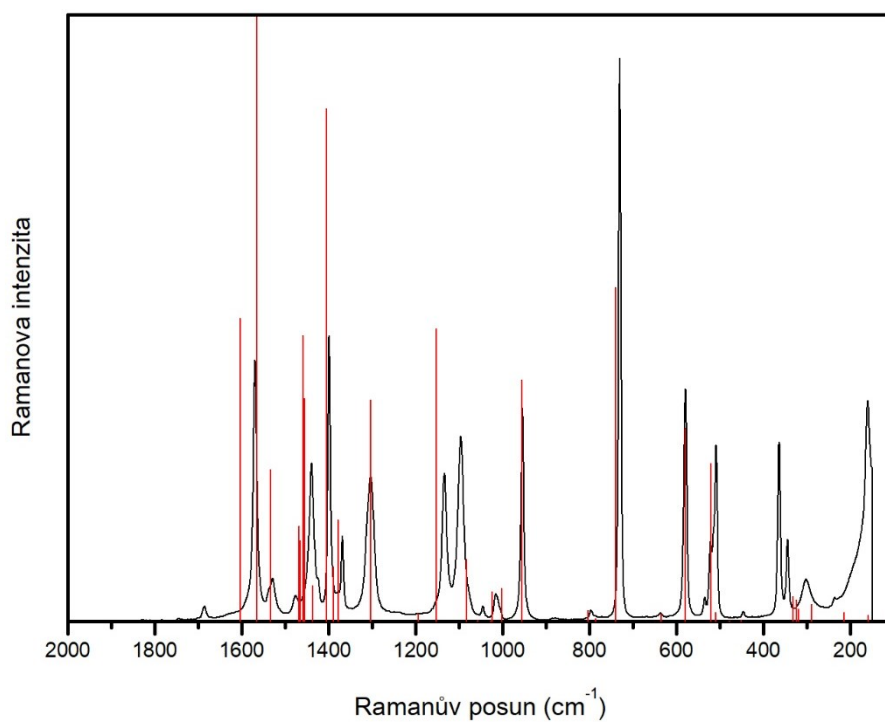
Obrázek 72: Uspořádání v krystalu **ADMT-H<sub>2</sub>GLU** (A) a šroubovicové uspořádání molekul ve struktuře (B)

### 3.5.1.3 Vibrační spektroskopie

Pro interpretaci vibračních projevů báze byla vypočtená spektra porovnávána s naměřenými spektry komerčně dostupného 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu (obrázky 73 a 74). Pás u  $1667\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru ( $1686\text{ cm}^{-1}$  Raman, slabý) byl přiřazen směsnému módu tvořenému deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny, valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$  a valenční a deformační vibrací kruhu. Výrazná odchylka výsledku výpočtu oproti naměřenému spektru je v případě tohoto pásu pravděpodobně způsobena zapojením  $\text{NH}_2$  skupiny do systému vodíkových vazeb, což není zohledněno ve výpočtu. Intenzivní pás v Ramanově spektru u  $1569\text{ cm}^{-1}$  ( $1574\text{ cm}^{-1}$  IR) odpovídá módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu, deformační vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny a deformační vibrací  $\text{CH}_3$  skupin. Rozdíl oproti výpočtu je u pásů v této oblasti způsoben zapojením  $\text{NH}_2$  skupiny do systému vodíkových vazeb, které nejsou v kvantově-chemických výpočtech nijak zohledněny. Pás u  $1525\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru ( $1529\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu a deformačními vibracemi skupin  $\text{CH}_3$  a  $\text{C-NH}_2$ . Skupinu pásů v oblasti  $1500 - 1350\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit jako překrývající se projevy deformačních vibrací  $\text{CH}_3$  skupin a směsných módů tvořených deformačními vibracemi  $\text{NH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupin, valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$  a valenčními a deformačními vibracemi kruhu. Pás v Ramanově spektru u  $1303\text{ cm}^{-1}$  odpovídá módu tvořenému valenční vibrací kruhu a vazeb  $\text{C-C}$  a  $\text{C-NH}_2$  a deformační vibrací skupin  $\text{CH}_3$  a  $\text{NH}_2$ . Pás u  $1192\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru byl přiřazen jako mód tvořený valenční a deformační vibrací kruhu, valenční vibrací vazeb  $\text{C-C}$  a  $\text{C-NH}_2$  a deformační vibrací  $\text{CH}_3$  skupin a pásy u  $1140$  a  $1108\text{ cm}^{-1}$  ( $1134$  a  $1096\text{ cm}^{-1}$  Raman) jako směsné módy tvořené valenčními a deformačními vibracemi kruhu a „rocking“ vibracemi skupin  $\text{NH}_2$  a  $\text{CH}_3$ . Velmi slabý pás v Ramanově spektru u  $1045\text{ cm}^{-1}$  odpovídá „rocking“ vibraci  $\text{CH}_3$  skupin a pásy u  $1015$ ,  $1004$  a  $953\text{ cm}^{-1}$  ( $1015$  a  $954\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídají módům tvořeným valenčními a deformačními vibracemi kruhu, valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$  a „rocking“ vibrací skupin  $\text{NH}_2$  a  $\text{CH}_3$ . Pás u  $793\text{ cm}^{-1}$  ( $797\text{ cm}^{-1}$  Raman, velmi slabý) odpovídá módu tvořenému mimorovinnou deformační vibrací kruhu a skupiny  $\text{C-NH}_2$  a „rocking“ vibrací  $\text{CH}_3$  skupin a pás u  $729\text{ cm}^{-1}$  ( $730\text{ cm}^{-1}$  Raman, silný) odpovídá módu tvořenému valenční a deformační vibrací kruhu a valenční vibrací  $\text{C-C}$  vazeb. Široký pás v infračerveném spektru v oblasti  $680 - 640\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit projevům mimorovinných deformačních vibrací  $\text{NH}_2$  skupiny zapojené do systému vodíkových vazeb. Pásy u  $579$  a  $508\text{ cm}^{-1}$  ( $579$  a  $509\text{ cm}^{-1}$  Raman) byly přiřazeny jako deformační vibrace kruhu.



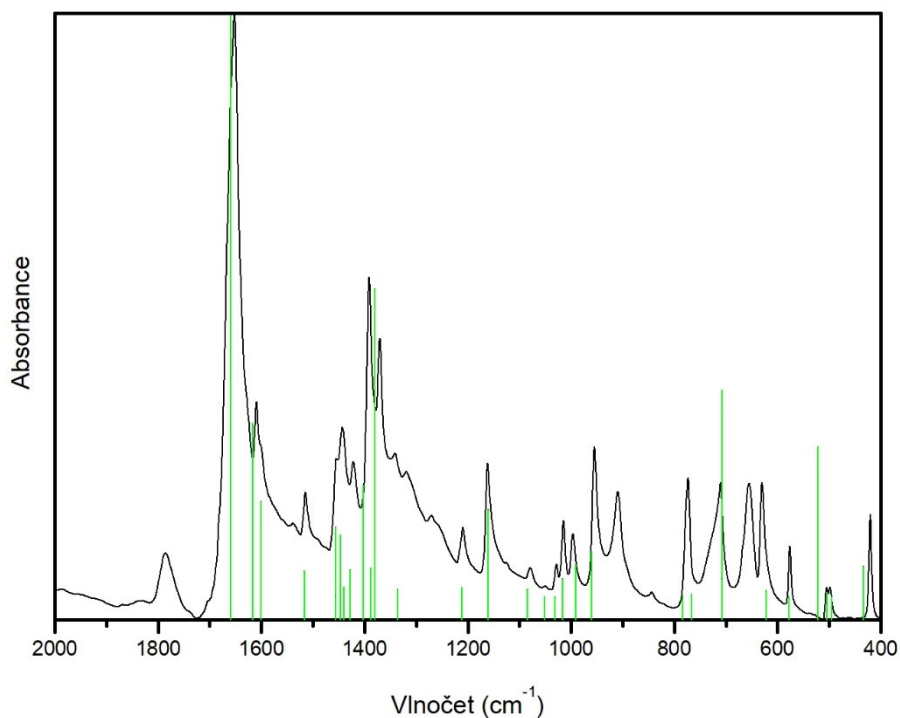
Obrázek 73: Porovnání infračerveného spektra 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu s vypočtenými vibračními módy (zelené linie)



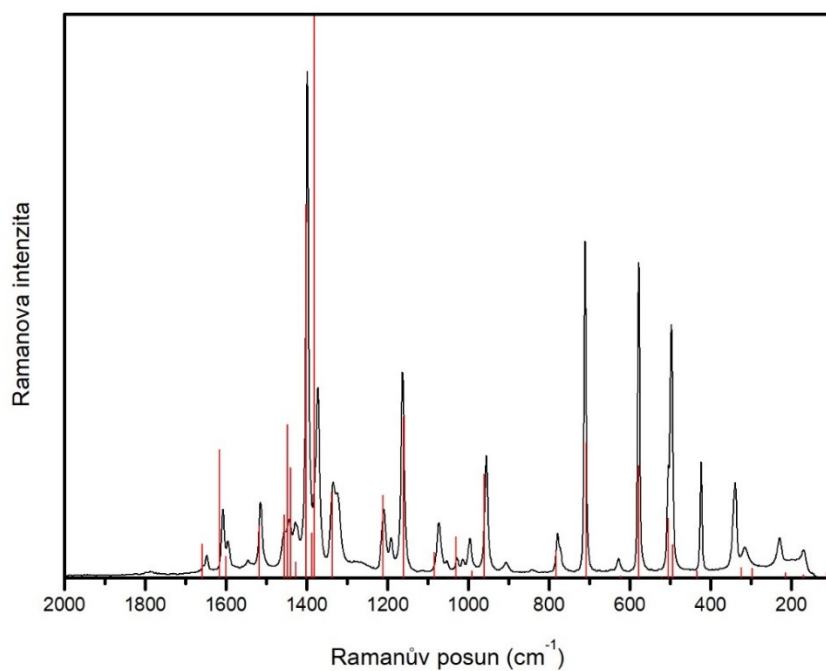
Obrázek 74: Porovnání Ramanova spektra 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu s vypočtenými vibračními módy (červené linie)

Pro přiřazení vibračních projevů kationtu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia byly výsledky kvantově-chemických výpočtů porovnávány se spektry chloridu **ADMT-Cl** (obrázky 75 a 76). Výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.4.1. Projev módu tvořeného deformační vibrací  $\text{NH}_x$  skupin, valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$  a valenční a deformační vibrací kruhu, patrný v infračerveném spektru u  $1652\text{ cm}^{-1}$  ( $1647\text{ cm}^{-1}$  Raman, slabý), je v případě kationtu posunut k nižším vlnočtům, nicméně změny oproti spektrům 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu v této oblasti mohou být způsobeny odlišným zapojením do systému vodíkových vazeb. Projev módu tvořeného valenční a deformační vibrací kruhu, valenční vibrací  $\text{C-C}$  vazeb a deformační vibrací  $\text{NH}_x$  a  $\text{CH}_3$  skupin je v případě kationtu výrazně posunutý k vyšším vlnočtům u  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $1607\text{ cm}^{-1}$  Raman) oproti pozici u  $1574\text{ cm}^{-1}$  ( $1569\text{ cm}^{-1}$  Raman) pro nenabitou molekulu a v Ramanově spektru se vibrační mód s obdobným přiřazením projevuje ještě jako intenzivní pás u  $1399\text{ cm}^{-1}$ . K výrazným rozdílům také dochází v oblasti  $1500 - 1350\text{ cm}^{-1}$ , odpovídající překrývající se projevům deformačních vibrací  $\text{CH}_3$  skupin a směsných módů tvořených deformačními vibracemi  $\text{NH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupin, valenční vibrací vazby  $\text{C-NH}_2$  a valenčními a deformačními vibracemi kruhu. Projevy módů tvořených valenční a deformační vibrací kruhu, valenční vibrací vazeb  $\text{C-C}$  a  $\text{C-NH}_2$  a deformační vibrací  $\text{CH}_3$  skupin u  $1211\text{ cm}^{-1}$  a valenční a deformační vibrací kruhu a „rocking“ vibrací  $\text{CH}_3$  skupin u  $1163\text{ cm}^{-1}$  jsou rovněž posunuty k vyšším vlnočtům a pás u  $1211\text{ cm}^{-1}$  je v případě kationtu patrný i v Ramanově spektru. Pás  $1081\text{ cm}^{-1}$  ( $1074\text{ cm}^{-1}$  Raman), odpovídající módu tvořenému „rocking“ vibrací skupin  $\text{NH}_2$  a  $\text{CH}_3$  a valenční a deformační vibrací kruhu, je naopak posunut k nižším vlnočtům a poněkud slabší v obou spektrech. Pás u  $773\text{ cm}^{-1}$  ( $778\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá dvojici překrývající se módů, jeden je tvořen mimorovinnou deformační vibrací kruhu a skupiny  $\text{C-NH}_2$  a „rocking“ vibrací  $\text{CH}_3$  skupin a druhý deformační vibrací kruhu, valenční vibrací  $\text{C-C}$  vazby a „rocking“ vibrací  $\text{CH}_3$  skupiny. Tento překryv je patrný jako rozšíření pásu v Ramanově spektru a oproti spektrům nenabitě molekuly zde dochází k posunu k nižším vlnočtům. Projev valenční a deformační vibrace kruhu a valenční vibrace  $\text{C-C}$  vazeb u  $711\text{ cm}^{-1}$  ( $710\text{ cm}^{-1}$  Raman) je rovněž posunut k nižším vlnočtům. Pás u  $630\text{ cm}^{-1}$  odpovídá módu tvořenému mimorovinnou deformační vibrací kruhu a  $\text{NH}$  skupiny a „rocking“ vibrací  $\text{CH}_3$  skupin, ve spektru nenabitě molekuly není projev této vibrace patrný. Pás u  $577\text{ cm}^{-1}$  ( $578\text{ cm}^{-1}$  Raman) byl přiřazen jako deformační vibrace kruhu a pásy u  $505$  a  $498\text{ cm}^{-1}$  ( $497\text{ cm}^{-1}$  Raman) jako deformační vibrace kruhu a mimorovinná deformační vibrace  $\text{NH}_2$  skupiny. Pás u  $420\text{ cm}^{-1}$  ( $422\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá mimorovinné deformační vibrací kruhu.



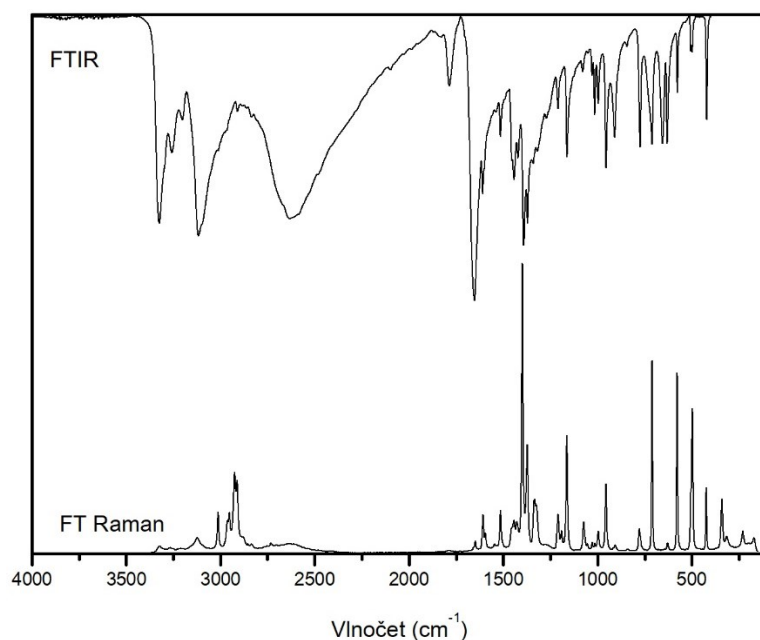


Obrázek 75: Porovnání infračerveného spektra **ADMT-Cl** s vypočtenými vibračními módy kationtu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia (zelené linie)



Obrázek 76: Porovnání Ramanova spektra **ADMT-Cl** s vypočtenými vibračními módy kationtu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia (červené linie)

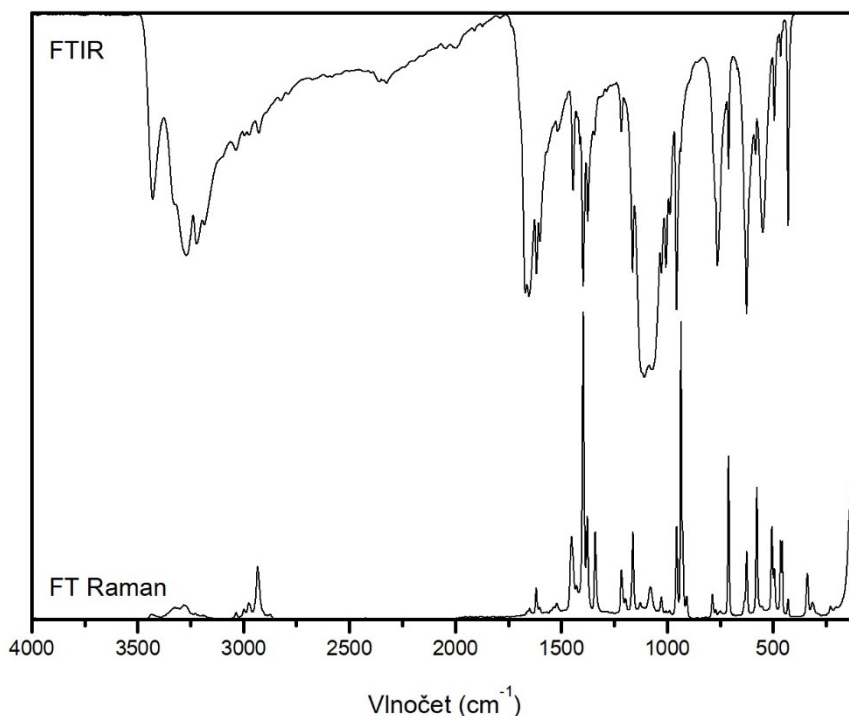
Kompletní spektra chloridu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia **ADMT-Cl** jsou uvedena na obrázku 77. Vibrační projevy kationtu jsou popsány výše, dále jsou diskutovány převážně vibrační projevy spojené s existencí vodíkových vazeb. Pásky odpovídající vibracím  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů uvedených v literatuře [113, 114]. Široké, strukturované pásky v oblasti  $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím skupin  $\text{NH}_x$  zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,034(1) - 3,282(1) \text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3013, 2952, 2925$  a  $2912 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $\text{CH}_3$  skupin.



Obrázek 77: Infračervené a Ramanovo spektrum **ADMT-Cl**

Spektra chloristanu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia **ADMT-ClO<sub>4</sub>** jsou uvedena na obrázku 78 a výčet pásků je uveden v příloze 3.4.2. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.3. Vibrační projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, strukturované pásky v oblasti  $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím skupin  $\text{NH}_x$  zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  ( $2,846(3) - 3,058(3) \text{ \AA}$ ) a  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  ( $3,237(3) \text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3035, 2998, 2975$  a  $2934 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $\text{CH}_3$  skupin.

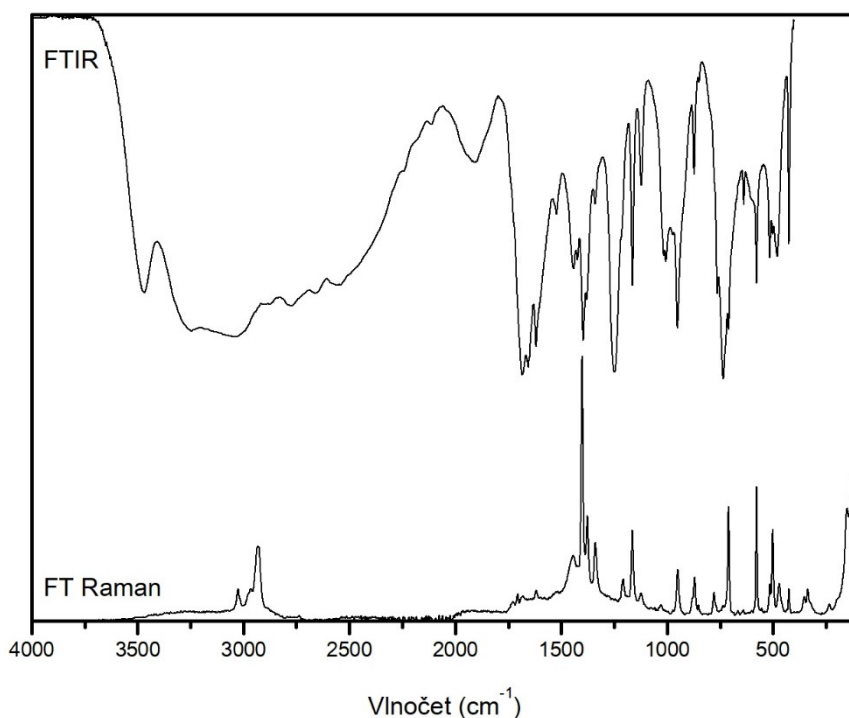
Široký pás v infračerveném spektru u  $1074 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  chloristanového aniontu. Symetrická valenční vibrace  $\nu_1$  se projevuje jako intenzivní pás v Ramanově spektru u  $934 \text{ cm}^{-1}$ . Projev této vibrace je patrný i v infračerveném spektru, což svědčí o snížení symetrie aniontu. Deformační vibrace  $\nu_4$  je patrná jako intenzivní pás v infračerveném spektru u  $624 \text{ cm}^{-1}$ , nicméně v této oblasti dochází k překryvu s vibračními projevy kationtu. Projev deformační vibrace  $\nu_3$ , štěpené vlivem snížení symetrie, je patrný jako asymetrický dublet u  $464$  a  $454 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a jako symetrický dublet u  $464$  a  $456 \text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru.



Obrázek 78: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMT-CIO<sub>4</sub>*

Spektra hydrátu hydrogenoxalátu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia **ADMT-HOX** jsou uvedena na obrázku 79 a výčet pásů je uveden v příloze 3.4.3. Vibrační projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [119, 120] a projevy vibrací  $\text{NH}_x$  a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké, strukturované pásy v oblasti  $3500 - 2200 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím OH skupin molekul krystalové vody a aniontů zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,551(2) - 3,117(2) \text{ \AA}$ ) a  $\text{NH}_x$  skupin kationtů zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,792(2) - 2,982(2) \text{ \AA}$ ). Pásy v Ramanově spektru u  $3026$ ,  $2968$  a  $2929 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $\text{CH}_3$  skupin.

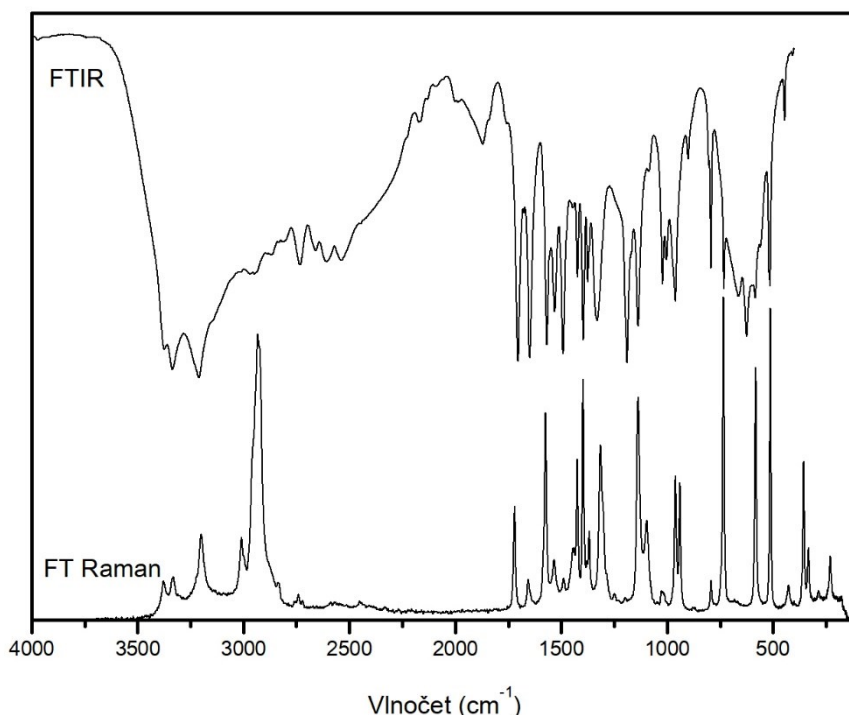
V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány projevy karboxylové i karboxylátové skupiny. Projev valenční vibrace  $\text{C}=\text{O}$  vazby karboxylové skupiny je patrný v infračerveném spektru jako intenzivní pás u  $1684 \text{ cm}^{-1}$ . Silný pás v infračerveném spektru u  $1248 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenční vibraci vazby  $\text{C}-\text{O}$ . Pás u  $872 \text{ cm}^{-1}$  ( $870 \text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá valenční vibraci vazby  $\text{C}-\text{C}$  a silný pás u  $735 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru lze přiřadit deformační vibraci karboxylátové skupiny.



Obrázek 79: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMT-HOX*

Spektra dihydrátu aduktu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin – kyselina jantarová (2/1) *ADMT-H<sub>2</sub>SUC* jsou uvedena na obrázku 80 a výčet pásů je uveden v příloze 3.4.4. Vibrační projevy 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy kyseliny jantarové a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy kyseliny byly přiřazeny podle literatury [119, 120] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké pásy v oblasti 3500 – 2500 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru (3378, 3332 a 3200 cm<sup>-1</sup> Raman) odpovídají valenčním vibračním molekul krystalové vody zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···N (2,793(2) – 2,830(2) Å), OH skupin kyseliny zapojených do vodíkových vazeb O–H···O (2,562(2) Å) a NH<sub>2</sub> skupiny 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu zapojené do vodíkových vazeb typu N–H···O (2,830(2) Å a N–H···N (3,112(2) Å). Pásy v Ramanově spektru u 3009 a 2933 cm<sup>-1</sup> odpovídají valenčním vibračním CH<sub>3</sub> skupin.

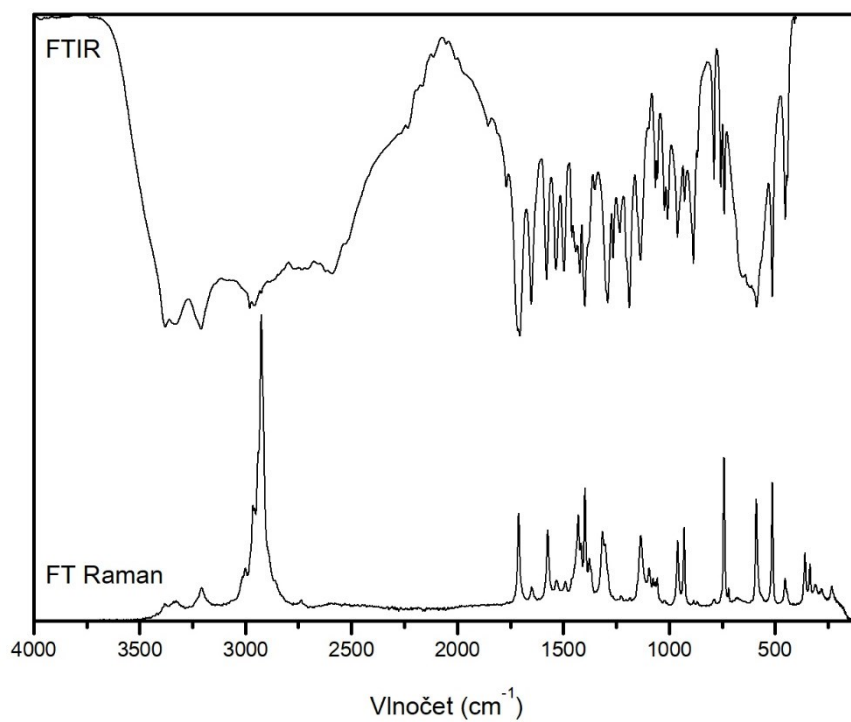
V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány pouze projevy karboxylových skupin. Projev valenční vibrace C=O vazeb karboxylových skupin je patrný jako intenzivní pás u 1704 cm<sup>-1</sup> (1720 cm<sup>-1</sup> Raman) a pás u 1331 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit valenční vibraci vazby C–O. Pás u 940 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru odpovídá valenční a deformační vibraci uhlíkového skeletu a pás u 624 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru byl přiřazen jako deformační vibrace vazby C=O.



Obrázek 80: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMT-H<sub>2</sub>SUC*

Spektra hydrátu aduktu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin – kyselina glutarová (1/1) *ADMT-H<sub>2</sub>GLU* jsou uvedena na obrázku 81 a výčet pásů je uveden v příloze 3.4.5. Vibrační projevy 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy kyseliny glutarové a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy kyseliny byly přiřazeny podle literatury [44, 119] a projevy vibrací  $\text{NH}_x$  a  $\text{OH}$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké pásy v oblasti  $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru ( $3207 \text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídají valenčním vibracím molekul krystalové vody a  $\text{OH}$  skupin kyseliny zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  ( $2,877(2)$  a  $2,862(1) \text{ \AA}$ ) a  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,623(2) \text{ \AA}$ ) a  $\text{NH}_2$  skupiny 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu zapojené do vodíkových vazeb typu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,836(2)$  a  $2,927(1) \text{ \AA}$ ). Velmi silný pás v Ramanově spektru u  $2925 \text{ cm}^{-1}$  s raménky u  $3000$  a  $2965 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibracím  $\text{CH}_3$  skupin.

V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány pouze projevy karboxylových skupin. Projev valenčních vibrací  $\text{C}=\text{O}$  vazeb karboxylových skupin je patrný jako intenzivní pás u  $1704 \text{ cm}^{-1}$  ( $1710 \text{ cm}^{-1}$  Raman). Projev vibrace vazby  $\text{C}-\text{O}$  byl pozorován jako poměrně intenzivní pás v infračerveném spektru u  $1289 \text{ cm}^{-1}$ . Dvojice pásů u  $1064$  a  $1055 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a trojice u  $1075$ ,  $1065$  a  $1056 \text{ cm}^{-1}$  v Ramanově spektru odpovídá vibracím  $\text{C}-\text{C}$  vazeb a „rocking“ vibracím  $\text{CH}_2$  skupin a pás u  $885 \text{ cm}^{-1}$ , jen slabě patrný v Ramanově spektru, odpovídá valenční a deformační vibraci uhlíkového skeletu. Pás u  $755 \text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru byl přiřazen jako deformační vibrace vazby  $\text{C}=\text{O}$ .

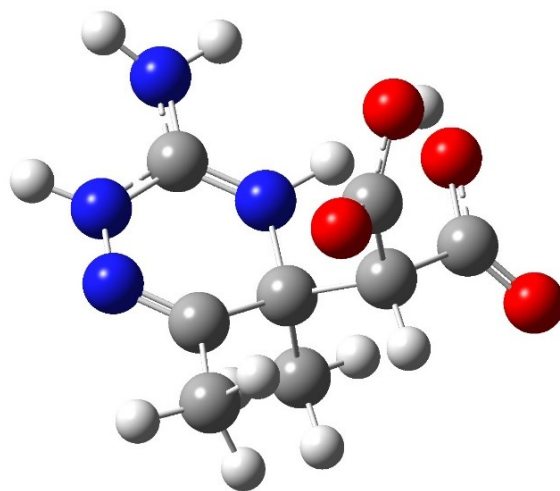


Obrázek 81: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMT-H<sub>2</sub>GLU*

### 3.5.2 Produkt adice kyseliny malonové na 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin

#### 3.5.2.1 Kvantově-chemické výpočty

Produkt adice kyseliny malonové na kationt 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia, (3-amino-4,5-dihydro-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetát (obrázek 82), byl optimalizován DFT metodou (B3LYP) s bází 6-311+G(d,p). Optimalizovaná částice odpovídá bodové grupě symetrie  $C_1$ , vazebné délky a úhly a jejich srovnání s krystalovou strukturou **ADMT-MAL** shrnuje tabulka 16. Pro optimalizovanou molekulu byly dále stanoveny hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility (tabulka 17). Výsledky kvantově-chemických výpočtů byly také využity pro interpretaci vibračních spekter získaného materiálu, vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.8.



Obrázek 82: Optimalizovaná geometrie molekuly 3-amino-4,5-dihydro-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu

Tabulka 16: Vazebné délky a úhly v molekule (3-amino-5,6-dimethyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-yl)(karboxy)acetátu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktury		Z výpočtu	Ze struktury
N1–N2	1,396	1,398(3)	N1–N2–C1	123,4	122,1(2)
N2–C1	1,345	1,347(3)	N2–C1–N3	117,5	117,8(2)
C1–N3	1,306	1,324(3)	N2–C1–N4	123,4	120,4(2)
C1–N4	1,357	1,315(3)	N3–C1–N4	119,1	121,8(2)
N3–C2	1,483	1,466(3)	C1–N3–C2	117,0	122,4(2)
C2–C3	1,533	1,521(3)	N3–C2–C3	106,1	107,7(2)
C3–N1	1,281	1,281(3)	C2–C3–N1	125,7	122,9(2)
C2–C4	1,544	1,532(3)	C3–N1–N2	115,8	117,3(2)
C3–C5	1,499	1,491(3)	N3–C2–C4	109,0	107,5(2)
C2–C7	1,572	1,591(3)	C3–C2–C4	108,7	111,2(2)
C7–C6	1,546	1,526(3)	N1–C3–C5	116,8	117,6(2)
C7–C8	1,571	1,534(3)	C2–C3–C5	119,6	119,5(2)
C6–O1	1,333	1,313(2)	C3–C2–C7	118,8	109,2(2)
C6–O2	1,209	1,219(2)	N3–C2–C7	109,1	111,0(2)
C8–O3	1,299	1,284(2)	C4–C2–C7	110,5	110,2(2)
C8–O4	1,217	1,229(2)	C2–C7–C6	113,9	110,0(2)
			C2–C7–C8	107,4	108,9(2)
			C6–C7–C8	112,5	112,8(2)
			C7–C6–O1	111,0	116,3(2)
			C7–C6–O2	126,6	121,4(2)
			O1–C6–O2	122,4	122,2(2)
			C7–C8–O3	116,1	115,4(2)
			C7–C8–O4	113,2	119,8(2)
			O3–C8–O4	130,0	124,8(2)

Vypočtené hodnoty vazebných délek a úhlů opět poměrně dobře odpovídají naměřeným hodnotám. K největší odchylce vypočtené délky vazby oproti naměřené hodnotě dochází u vazby C1–N4 (0,042 Å). Ve vazebných úhlech pak dochází k největší odchylce u úhlu C3–C2–C7 (9,6°). Optimalizovaná geometrie molekuly zohledňuje i tvorbu silné intramolekulární vodíkové vazby O–H···O.



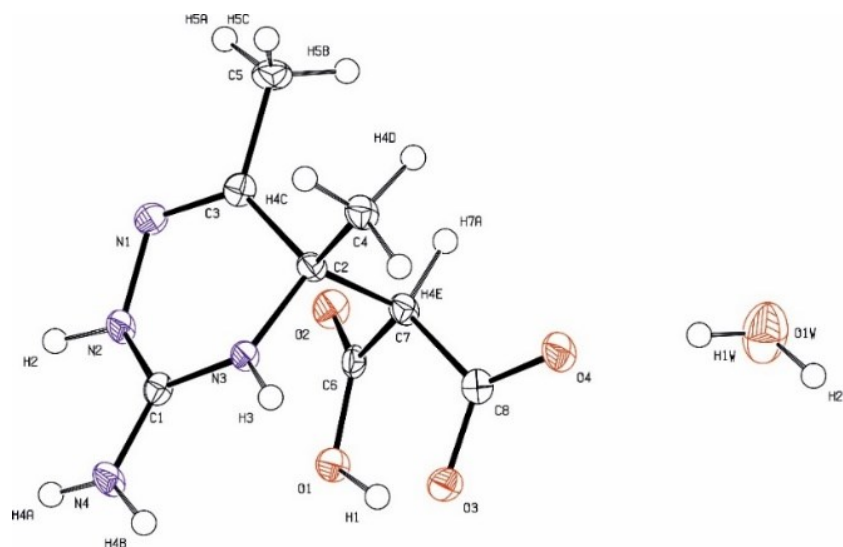
Tabulka 17: Dipólový moment, polarizibilita a první hyperpolarizibilita (3-amino-5,6-dimethyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-4,33	-1,06	0,50
Celkový dipólový moment $\mu = 11,39$ Debye			
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$2,14 \cdot 10^{-23}$	$7,50 \cdot 10^{-25}$	$2,18 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
	$1,98 \cdot 10^{-24}$	$7,51 \cdot 10^{-25}$	$1,70 \cdot 10^{-23}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-2,79 \cdot 10^{-30}$	$2,33 \cdot 10^{-32}$	$6,37 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$2,71 \cdot 10^{-31}$	$-1,48 \cdot 10^{-31}$	$6,06 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$6,80 \cdot 10^{-31}$	$-3,12 \cdot 10^{-31}$	$1,23 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
	$-1,69 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 2,53 \cdot 10^{-30}$	

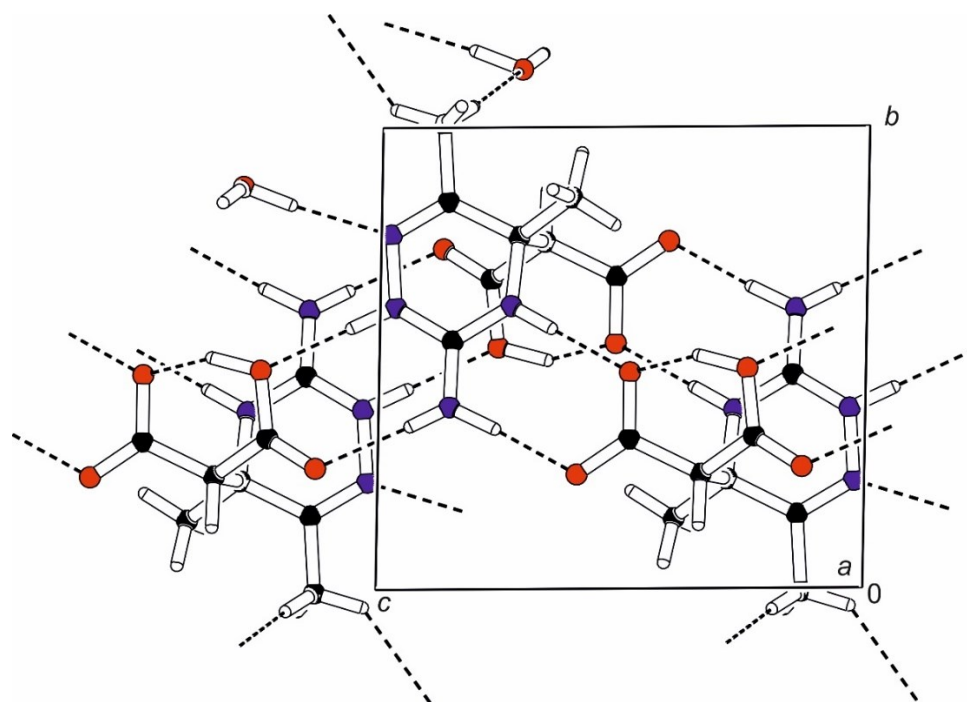
Vypočtená hodnota hyperpolarizibility odpovídá více než trojnásobku hodnoty pro močovinu, oproti kationtu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia tak dochází k prudkému zvýšení. Na rozdíl od (3-amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetátu nebyly pozorovány žádné další reakce, (3-amino-5,6-dimethyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium-5-yl)(karboxy)acetát se tedy jeví jako vhodný nositel NLO vlastností v krystalických materiálech.

### 3.5.2.2 RTG strukturní analýza

Hydrát produktu adiční reakce **ADMT-MAL** (obrázek 83) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Obdobně jako v případě **AMT-Mal** je produkt adice ve struktuře přítomen ve formě zwitteriontu. Zbytky kyseliny malonové tvoří intramolekulární vodíkovou vazbu O–H···O (2,436(2) Å) za vzniku cyklu *S*(6) s poměrně blízkými délkami vazeb C–O (1,284(2) a 1,313(2) Å). Zbytky kyseliny malonové tvoří s triazinovými kruhy cykly  $R_2^2(8)$  propojené dvojicemi vazeb N–H···O (2,811(2) a 2,886(3) Å), které jsou propojeny do řetězců ve směru osy *c*. Tyto řetězce jsou vazbami C–H···O (3,280(3) – 3,448(3) Å) a O–H···N (3,019(3) Å) se zapojením molekul vody propojeny do vrstev rovnoběžných s rovinou *bc*, které jsou mezi sebou propojeny vazbou O–H···O (2,957(3) Å) mezi molekulou vody a zbytkem kyseliny malonové (obrázek 84).



Obrázek 83: Nezávislá část **ADMT-MAL** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

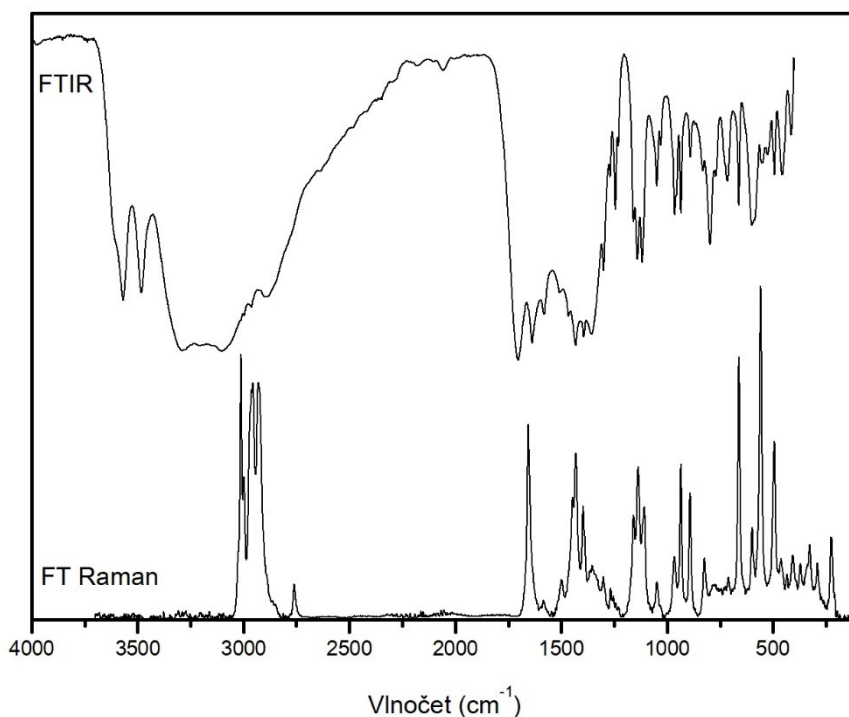


Obrázek 84: Uspořádání v krystalu **ADMT-MAL**

### 3.5.2.3 Vibrační spektroskopie

Vibrační spektra produktu **ADMT-MAL** jsou uvedena na obrázku 85 a výčet pásů je uveden v příloze 3.5.1. Z důvodu poměrně velkého počtu energeticky blízkých vibračních módů bylo přiřazení na základě kvantově-chemických výpočtů provedeno pouze pro nejvýznamnější pásy a jejich skupiny. Projevy valenčních vibrací  $\text{NH}_x$  a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů uvedených v literatuře [113, 114]. Pásky u 3588 a 3482  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím molekuly krystalové vody zapojené do vodíkových vazeb typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (2,957(3) Å) a  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  (3,019(3) Å). Pásky v oblasti 3300 – 3100  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $\text{NH}_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb typu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  (2,811(2) – 3,019(3) Å) a pásky v Ramanově spektru u 3012, 2998, 2956 a 2930  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím skupin  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$ . Pás u 2891  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenční vibraci OH skupiny zapojené do krátké intramolekulární vodíkové vazby  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (2,436(2) Å).

Silné, široké pásky v oblasti 1700 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají překrývajícím se projevům valenčních vibrací kruhu a karboxylových skupin, deformačních vibrací NH skupin a nůžkové vibrace  $\text{NH}_2$  skupiny a pásky v oblasti 1500 – 1300  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají deformačním vibracím  $\text{CH}_x$ ,  $\text{NH}_x$  a OH skupin. Pás u 1302  $\text{cm}^{-1}$  (1300  $\text{cm}^{-1}$  Raman) odpovídá symetrické valenční a deformační vibraci části molekuly odvozené od kyseliny malonové a valenční a deformační vibraci triazinového kruhu. Vlivem tvorby silné intramolekulární vodíkové vazby  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (obrázek 84) jsou délky vazeb  $\text{C}=\text{O}$  a  $\text{C}-\text{O}$  v obou karboxylových skupinách velmi blízké, což vede k podobným vibračním projevům, jako lze očekávat u protonizovaných karboxylových skupin. Slabé pásky v oblasti 1270 – 1220  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají deformačním vibracím CH skupiny pocházející od kyseliny malonové a valenčním a deformačním vibracím skeletu molekuly.

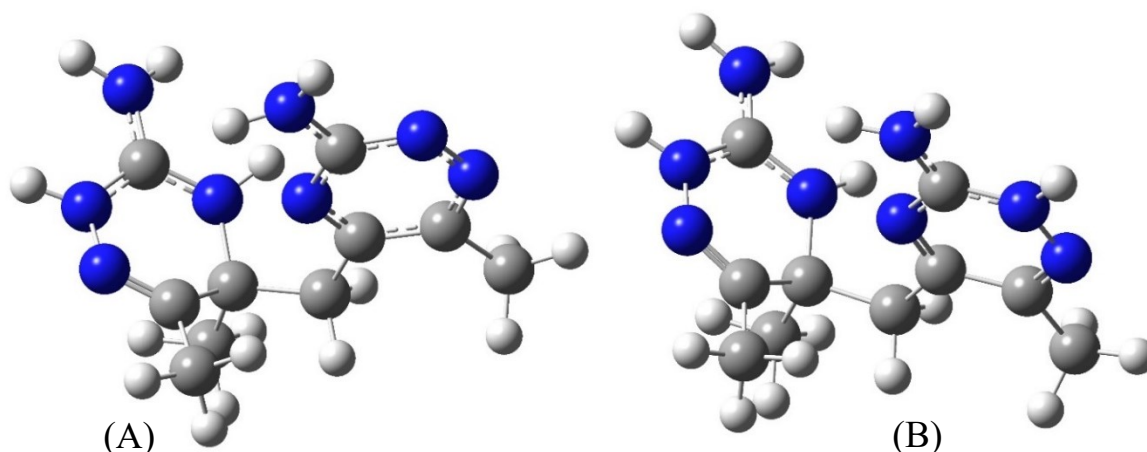


Obrázek 85: Infračervené a Ramanovo spektrum **ADMT-MAL**

### 3.5.3 Sloučeniny obsahující dimer 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

#### 3.5.3.1 Kvantově-chemické výpočty

Dimerní monokationt i dikationt (obrázek 86) byly optimalizovány DFT metodou za použití funkcionálu B3LYP a báze 6-311+G(d,p). Oba kationty odpovídají bodové grupě symetrie  $C_1$ , srovnání vypočtených vazebných délek a úhlů se získanými krystalovými strukturami pro monokationt je uvedeno v tabulce 18 a pro dikationt v tabulce 19. Pro oba kationty byly dále výpočtem stanoveny hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility, výsledky shrnují tabulky 20 a 21. Výsledky kvantově-chemických výpočtů byly také využity k interpretaci vibračních spekter získaných materiálů, vypočtené vibrační módy a jejich interpretace jsou uvedeny v příloze 2.9 a 2.10.



Obrázek 86: Optimalizovaná geometrie dimerního monokationtu (A) a dikationtu (B) vzniklého dimerizací 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu

Tabulka 18: Vazebné délky a úhly v dimerním monokationtu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–N2	1,314	1,338(2) – 1,345(2)	N1–N2–C1	118,2	117,1(1) – 117,9(1)
N2–C1	1,348	1,340(4) – 1,349(2)	N2–C1–N3	124,8	124,4(1) – 125,3(3)
C1–N3	1,347	1,349(4) – 1,359(2)	N2–C1–N4	116,7	117,1(1) – 117,6(1)
C1–N4	1,357	1,338(2) – 1,348(2)	N3–C1–N4	118,4	117,5(3) – 118,2(1)
N3–C2	1,327	1,310(4) – 1,326(2)	C1–N3–C2	116,0	116,0(3) – 116,6(3)
C2–C3	1,408	1,417(2) – 1,427(5)	N3–C2–C3	121,0	120,3(3) – 120,8(3)
C3–N1	1,340	1,319(5) – 1,332(2)	C2–C3–N1	118,9	119,2(1) – 119,8(1)
C2–C4	1,516	1,497(5) – 1,509(5)	C3–N1–N2	121,0	120,3(1) – 122,4(1)
C3–C5	1,503	1,494(5) – 1,506(3)	N3–C2–C4	118,2	115,2(1) – 119,8(3)
C4–C7	1,541	1,541(5) – 1,567(2)	C3–C2–C4	120,9	119,5(3) – 124,2(1)
N5–N6	1,400	1,385(4) – 1,402(1)	N1–C3–C5	116,8	116,0(1) – 118,3(3)
N6–C6	1,337	1,336(4) – 1,352(2)	C2–C3–C5	124,3	122,0(3) – 125,5(1)
C6–N7	1,328	1,319(4) – 1,327(2)	C2–C4–C7	117,2	111,5(1) – 118,4(3)
C6–N8	1,342	1,317(5) – 1,325(2)	C4–C7–C8	114,6	105,6(1) – 111,6(3)
N7–C7	1,489	1,465(2) – 1,474(4)	C4–C7–N7	107,8	110,2(1) – 111,3(1)
C7–C8	1,534	1,518(2) – 1,524(2)	C4–C7–C9	109,6	107,7(3) – 112,4(1)
C8–N5	1,279	1,277(2) – 1,282(2)	N5–N6–C6	123,5	120,5(1) – 124,0(3)
C7–C9	1,544	1,523(2) – 1,535(5)	N6–C6–N7	117,3	117,7(1) – 119,1(3)
C8–C10	1,497	1,493(2) – 1,505(5)	N6–C6–N8	121,1	119,2(3) – 120,3(1)
			N7–C6–N8	121,7	121,0(3) – 122,2(2)
			C6–N7–C7	121,6	119,9(1) – 123,8(3)
			N7–C7–C8	107,6	106,5(1) – 108,4(3)
			C7–C8–N5	122,1	121,7(1) – 125,3(3)
			C8–N5–N6	116,6	116,9(1) – 118,2(3)
			N7–C7–C9	109,2	106,9(2) – 107,8(1)
			C8–C7–C9	108,0	110,6(3) – 113,4(1)
			N5–C8–C10	117,2	116,4(3) – 117,8(1)
			C7–C8–C10	120,4	118,3(3) – 120,4(1)

Tabulka 19: Vazebné délky a úhly v dimerním dikationtu

Skupina	Vazebná délka (Å)		Skupina	Vazebný úhel (°)	
	Z výpočtu	Ze struktur		Z výpočtu	Ze struktur
N1–N2	1,341	1,351(2) – 1,363(4)	N1–N2–C1	124,3	123,3(2) – 124,1(1)
N2–C1	1,349	1,337(4) – 1,341(2)	N2–C1–N3	119,3	120,4(2) – 121,1(3)
C1–N3	1,354	1,358(2) – 1,364(2)	N2–C1–N4	121,6	120,3(3) – 120,6(1)
C1–N4	1,328	1,316(2) – 1,322(4)	N3–C1–N4	119,2	118,6(3) – 119,3(1)
N3–C2	1,310	1,303(4) – 1,311(3)	C1–N3–C2	118,5	116,8(3) – 117,5(2)
C2–C3	1,458	1,448(3) – 1,452(5)	N3–C2–C3	121,1	121,2(1) – 121,6(3)
C3–N1	1,305	1,294(4) – 1,308(3)	C2–C3–N1	119,0	119,4(2) – 120,5(3)
C2–C4	1,508	1,491(4) – 1,498(3)	C3–N1–N2	117,8	116,3(1) – 117,5(2)
C3–C5	1,498	1,494(2) – 1,498(2)	N3–C2–C4	120,1	113,1(2) – 120,2(1)
C4–C7	1,547	1,537(2) – 1,574(2)	C3–C2–C4	118,8	118,3(1) – 122,3(2)
N5–N6	1,391	1,388(4) – 1,402(2)	N1–C3–C5	117,2	116,8(2) – 117,6(3)
N6–C6	1,337	1,336(2) – 1,340(2)	C2–C3–C5	123,8	121,9(3) – 123,9(2)
C6–N7	1,338	1,320(4) – 1,332(2)	C2–C4–C7	120,6	110,7(1) – 117,9(3)
C6–N8	1,336	1,322(2) – 1,323(5)	C4–C7–C8	114,3	107,0(1) – 113,8(1)
N7–C7	1,489	1,468(2) – 1,478(4)	C4–C7–N7	108,2	108,4(3) – 111,4(1)
C7–C8	1,534	1,519(2) – 1,525(5)	C4–C7–C9	108,4	107,9(3) – 112,2(1)
C8–N5	1,278	1,275(2) – 1,280(4)	N5–N6–C6	124,6	121,7(1) – 124,1(3)
C7–C9	1,546	1,521(2) – 1,540(2)	N6–C6–N7	117,1	117,8(1) – 119,4(3)
C8–C10	1,499	1,494(2) – 1,502(5)	N6–C6–N8	120,9	119,3(3) – 120,0(2)
			N7–C6–N8	121,9	121,3(3) – 122,2(1)
			C6–N7–C7	121,8	120,4(1) – 124,2(3)
			N7–C7–C8	107,5	105,8(1) – 108,8(3)
			C7–C8–N5	122,7	122,4(1) – 125,3(3)
			C8–N5–N6	117,9	116,4(1) – 117,8(3)
			N7–C7–C9	109,6	107,3(2) – 109,4(1)
			C8–C7–C9	108,8	108,7(1) – 112,9(1)
			N5–C8–C10	117,0	116,6(3) – 117,8(1)
			C7–C8–C10	120,1	118,1(3) – 119,8(1)

Vypočtené hodnoty vazebných délek i úhlů velmi přesně odpovídají naměřeným hodnotám pro oba kationty. K největším odchylkám v délce vazeb dochází v případě monokationtu u vazby N1–N2 (0,031 Å) a v případě dikationtu u vazby C4–C7 (0,027 Å). K největším úhlovým odchylkám, ale i největším rozdílům mezi hodnotami pro jednotlivé struktury, dochází pro oba kationty u úhlů zahrnujících methylenový můstek mezi triazinovými kruhy. V případě monokationtu se jedná o úhel C4–C7–C8 (9,0°) a v případě dikationtu o úhel C2–C4–C7 (9,9°).

Tabulka 20: Hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility pro dimerní monokationt

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	-3,66	0,23	-1,29
	Celkový dipólový moment $\mu = 9,88$ Debye		
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$2,67 \cdot 10^{-23}$	$-1,63 \cdot 10^{-24}$	$2,77 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$-3,09 \cdot 10^{-30}$	$-1,33 \cdot 10^{-31}$	$3,68 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$-1,70 \cdot 10^{-30}$	$2,88 \cdot 10^{-31}$	$-4,00 \cdot 10^{-32}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$-1,90 \cdot 10^{-31}$	$7,55 \cdot 10^{-32}$	$-5,39 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$-7,11 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 3,61 \cdot 10^{-30}$		

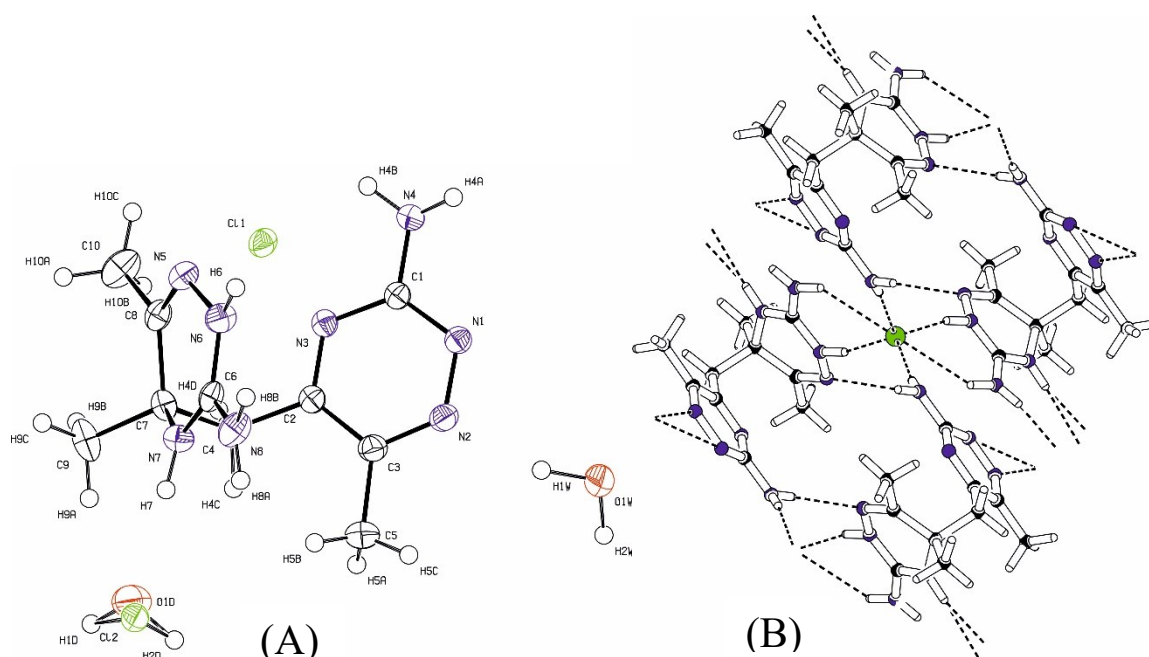
Tabulka 21: Hodnoty dipólového momentu, polarizibility a první hyperpolarizibility pro dimerní dikationt

Složky dipólového momentu (a. u.)	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
	0,04	-1,61	-1,71
	Celkový dipólový moment $\mu = 5,96$ Debye		
Složky polarizibility (esu)	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$
	$2,58 \cdot 10^{-23}$	$-1,62 \cdot 10^{-24}$	$2,68 \cdot 10^{-23}$
	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$
Složky hyperpolarizibility (esu)	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$
	$1,38 \cdot 10^{-31}$	$-8,66 \cdot 10^{-31}$	$-2,02 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$
	$4,47 \cdot 10^{-31}$	$4,72 \cdot 10^{-31}$	$-4,27 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$
	$8,47 \cdot 10^{-32}$	$-2,80 \cdot 10^{-31}$	$5,71 \cdot 10^{-31}$
	$\beta_{zzz}$	<b>celková hyperpolarizibilita</b>	
$-5,95 \cdot 10^{-31}$	$\beta_{tot} = 3,78 \cdot 10^{-31}$		

Vypočtené hodnoty celkové hyperpolarizibility odpovídají více než dvojnásobku hodnoty pro močovinu v případě monokationtu a zhruba polovině hodnoty pro močovinu v případě dikationtu. Pro přípravu NLO materiálů obsahujících popsaný dimerní kationt je tedy vhodné volit sílu kyseliny a poměr reaktantů tak, aby docházelo k protonizaci pouze na jednom z triazinových kruhů.

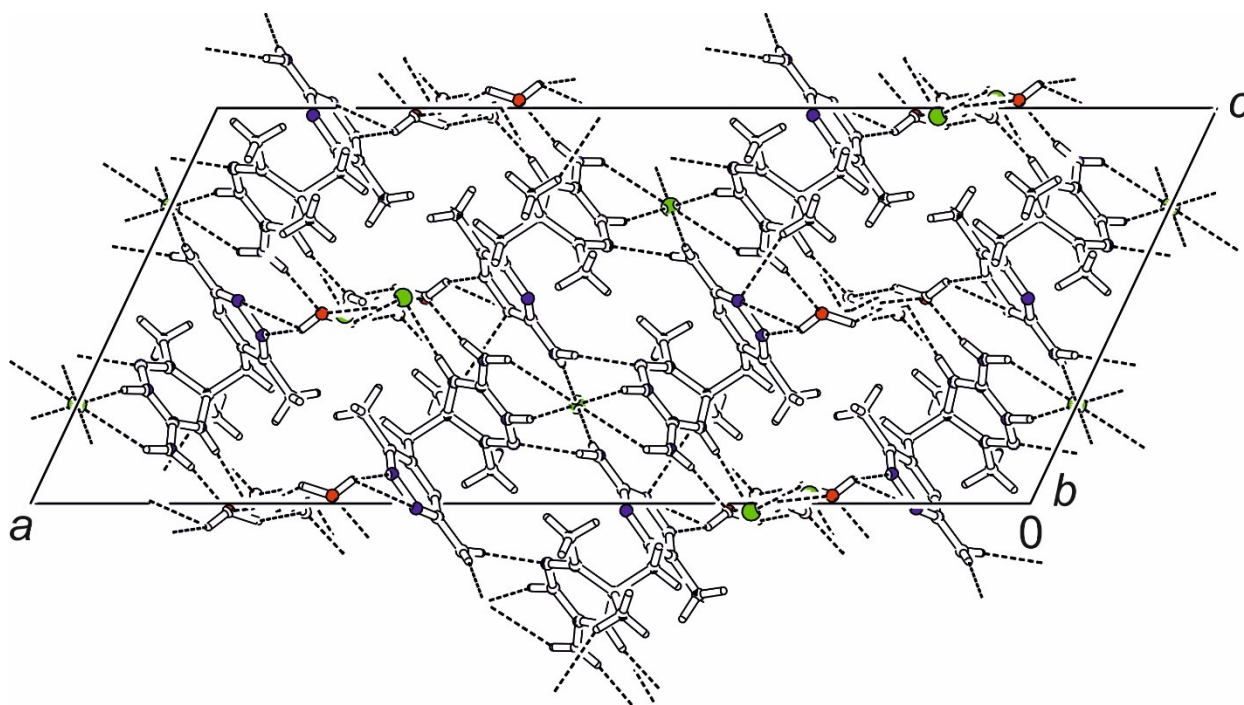
### 3.5.3.2 RTG strukturní analýza

Seskvihydrát chloridu dimerního kationtu **ADMTd-Cl** (obrázek 87 (A)) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $C2/c$ . Uspořádání součástí materiálu **ADMTd-Cl** v základní buňce je dosti komplikované, náboj kationtu by měl být vyvážen jedním chloridovým aniontem. Ten však leží ve speciální poloze prostorové grupy  $C2/c$ , a tak ve vztahu k obecné poloze kationtu reprezentuje pouze polovinu náboje. Další aniont  $\text{Cl}^-$  se však nachází v obecné poloze a ta tudíž může být obsazena pouze z jedné poloviny, tak aby byly kladné a záporné náboje v buňce vyrovnány. Zbylé polohy neobsazené chloridovým aniontem pak okupuje molekula vody. Na diferenční mapě elektronové hustoty se podařilo nalézt polohy všech atomů vodíků, včetně těch s poloviční okupací. Struktura **ADMTd-Cl** je tvořena jednotkami složenými z chloridového aniontu obklopeného čtyřmi kationty tak, že se dvěma tvoří dvojice vodíkových vazeb  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,123(1) - 3,501(2)$  Å) za vzniku cyklu  $R_2^1(6)$  a se dvěma po jedné vazbě  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,123(1)$  Å) (obrázek 87 (B)). Každý kationt se takto váže ke dvěma aniontům, což zajišťuje propojení jednotek do vrstev rovnoběžných s rovinou  $bc$  (obrázek 88). Mezi vrstvami se nachází další chloridové anionty a molekuly vody vázané ke kationtům vodíkovými vazbami  $\text{O-H}\cdots\text{N}$  ( $2,843(2) - 3,357(2)$  Å),  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  ( $2,836(2) - 2,867(4)$  Å) a  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,168(2)$  Å), nicméně interpretace vazebných motivů je komplikována již zmíněnou záměnou jednoho z chloridových aniontů za molekulu vody s okupačním faktorem 50%.



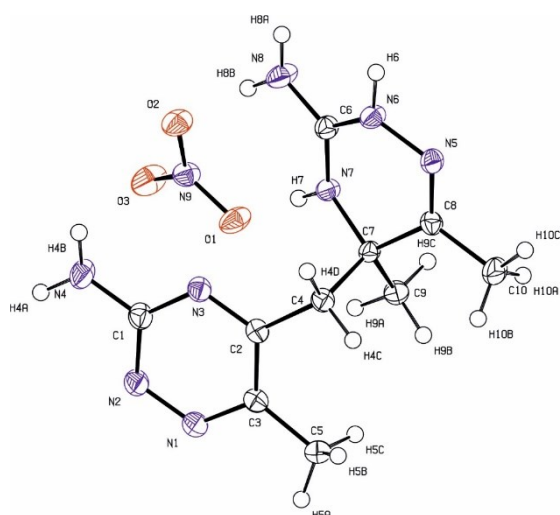
Obrázek 87: Nezávislá část s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) a detail uspořádání struktury (B) **ADMTd-Cl**



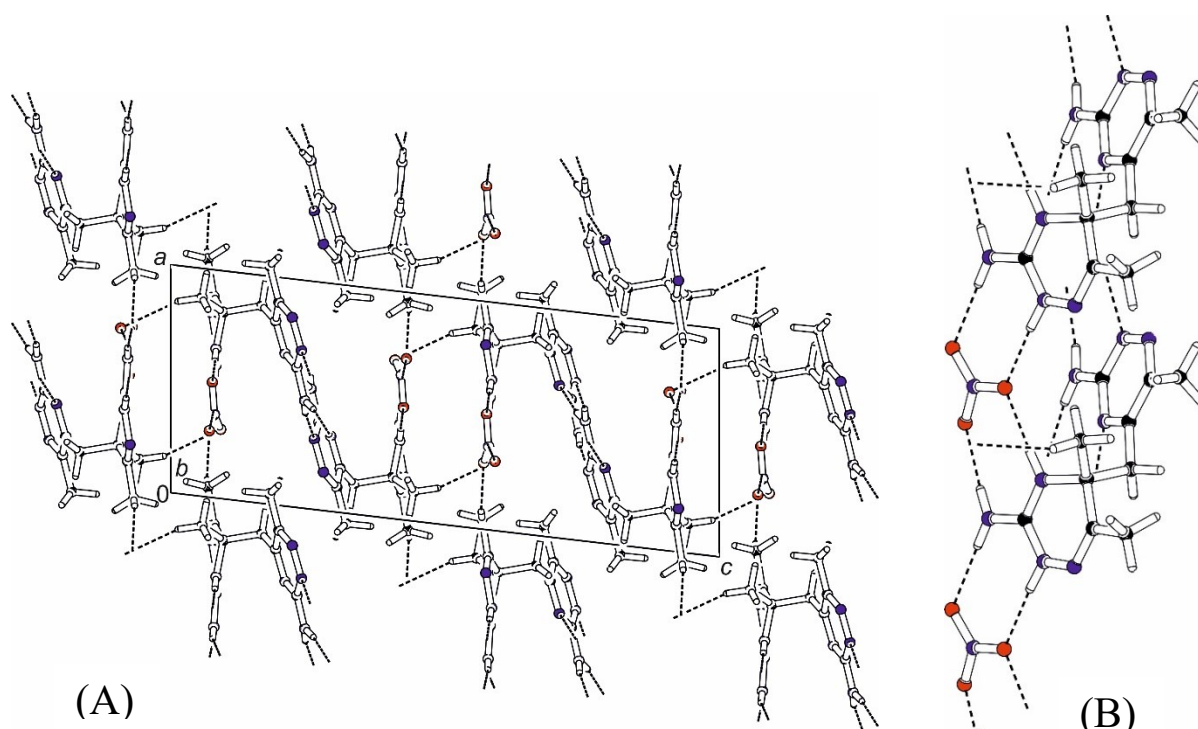


Obrázek 88: Uspořádání v krystalu **ADMTd-Cl**

Dusičnan dimerního kationtu **ADMTd-NO<sub>3</sub>** (obrázek 89) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/c$ . Struktura je tvořena řetězci střídajících se kationtů a aniontů ve směru osy  $b$  propojených pomocí dvojic vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  (2,846(1) – 2,896(2) Å) za vzniku cyklů  $R_2^2(8)$  (obrázek 90 (B)). Tyto řetězce jsou propojeny do dvojic obvyklým centrosymetrickým párováním kationtů za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  s délkami vazeb  $N-H\cdots N$  2,955(2) a 3,064(2) Å. Mezi zdvojenými řetězci dochází pouze ke vzniku slabých vodíkových vazeb  $C-H\cdots O$  (3,314(2) – 3,418(2) Å) (obrázek 90 (A)).

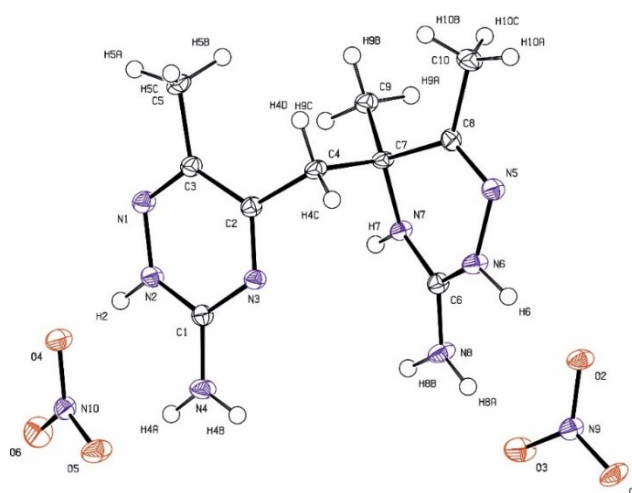


Obrázek 89: Nezávislá část **ADMTd-NO<sub>3</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

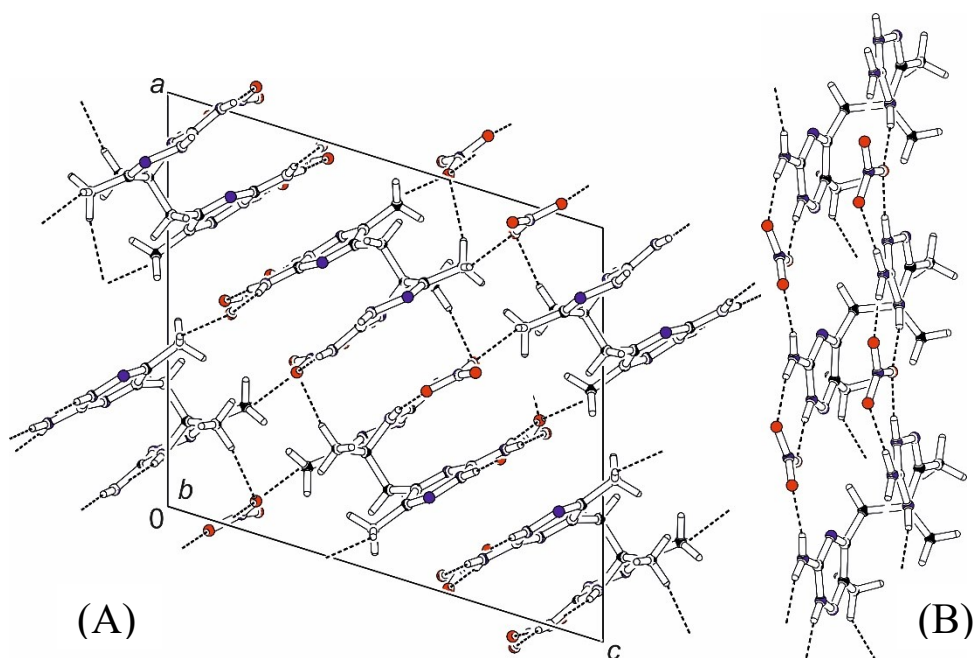


Obrázek 90: Uspořádání v krystalu *ADMTd-NO<sub>3</sub>* (A) a řetězce přítomné ve struktuře (B)

Dusičnan dimerního dikationtu *ADMTd(2+)-NO<sub>3</sub>* (obrázek 91) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P2<sub>1</sub>/n*. Struktura je, obdobně jako v případě *ADMTd-NO<sub>3</sub>*, tvořena řetězci střídajících se kationtů a aniontů propojených vodíkovými vazbami N–H···O (2,704(2) – 3,005(2) Å) za vzniku cyklů *R*<sub>2</sub><sup>2</sup>(8), ovšem v tomto případě jsou řetězce dvojité se zapojením obou cyklů dimerního kationtu (obrázek 92 (B)). Jednotlivé řetězce jsou vzájemně propojeny pouze pomocí slabých vazeb C–H···O (3,256(2) – 3,0479(2) Å) (obrázek 92 (A)).

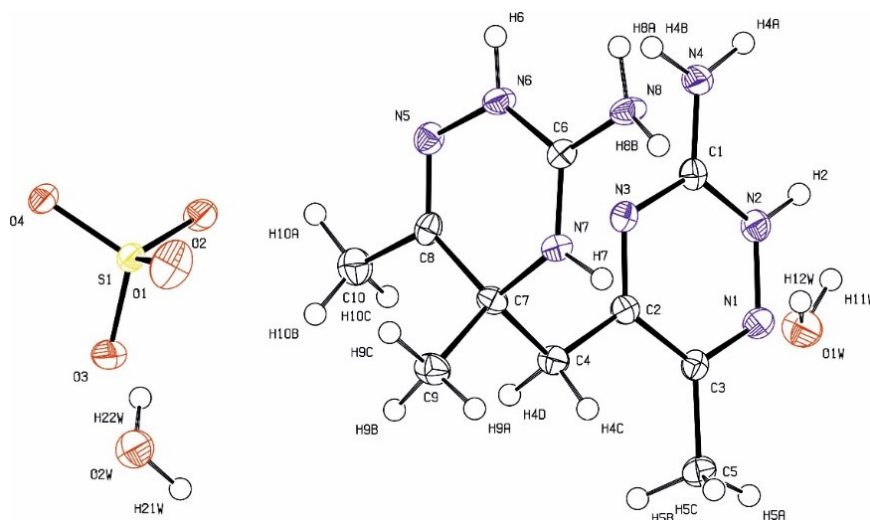


Obrázek 91: Nezávislá část *ADMTd(2+)-NO<sub>3</sub>* s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

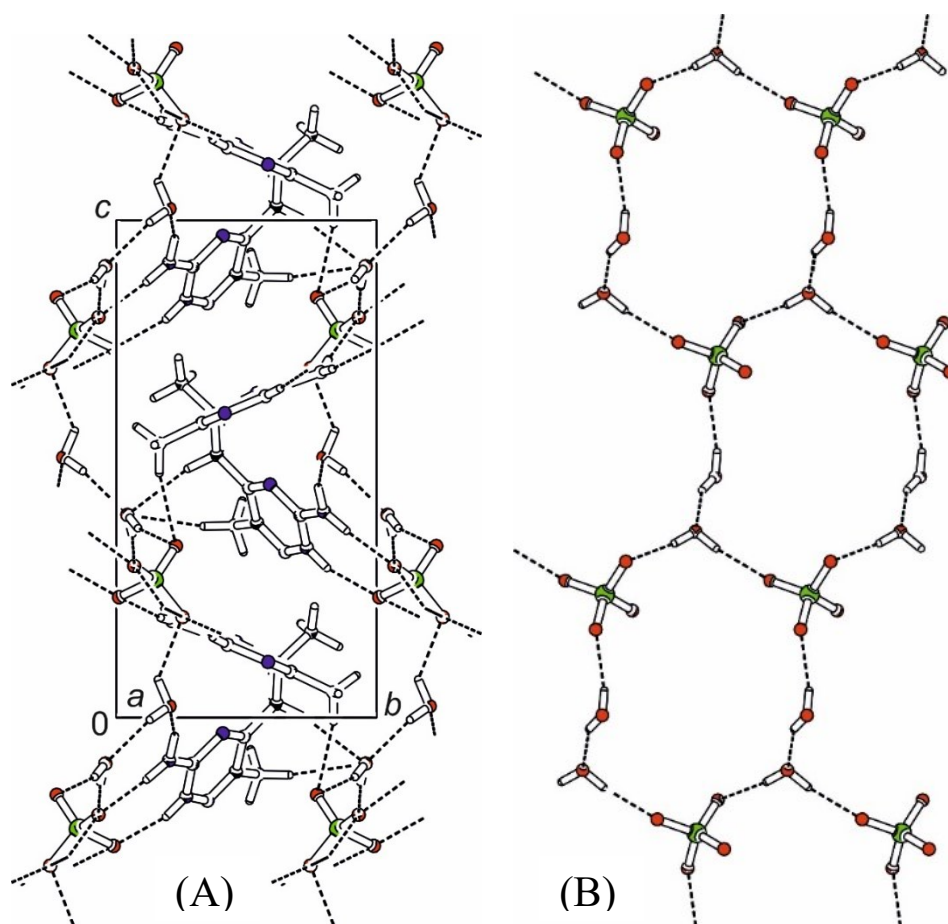


Obrázek 92: Uspořádání v krystalu  $ADMTd(2+)-NO_3$  (A) a řetězce přítomné ve struktuře (B)

Dihydrát síranu dimerního dikationtu  $ADMTd(2+)-SO_4$  (obrázek 93) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $Pn$ . Anionty tvoří spolu s molekulami vody dvojrozměrnou síť složenou z cyklů  $R_5^6(22)$  (obrázek 94 (B)), vázanou vodíkovými vazbami typu  $O-H\cdots O$  (2,755(4) – 2,905(3) Å). Uvnitř těchto cyklů jsou pomocí vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  (2,754(4) – 3,107(4) Å) za vzniku cyklů  $R_1^2(4)$ ,  $R_2^1(6)$ ,  $R_2^2(8)$  a  $R_3^3(8)$  vázány kationty, které jsou vzájemně propojeny pouze slabou vazbou  $C-H\cdots N$  (3,554(4) Å). Tímto vznikají ve struktuře vrstvy ve směru roviny  $ac$ , s kationty ležícími mimo rovinu tvořenou anionty a molekulami vody (obrázek 94 (A)). Tyto vrstvy jsou vzájemně vázány pomocí slabých vodíkových vazeb typu  $C-H\cdots O$  (3,445(5) – 3,554(4) Å) mezi methylovými a methylenovými skupinami kationtů a aniontovou sítí sousední vrstvy.

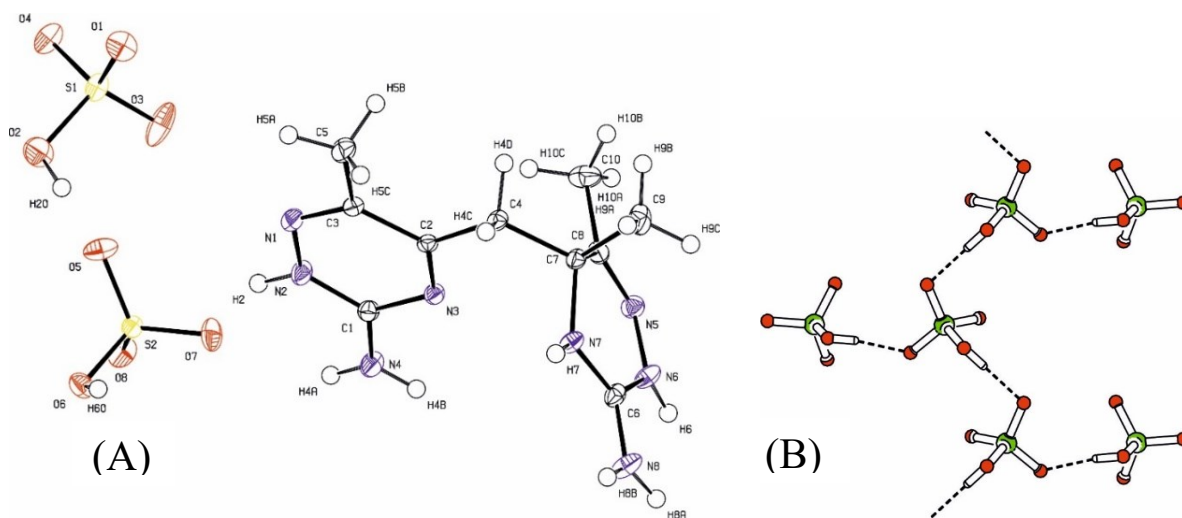


Obrázek 93: Nezávislá část  $ADMTd(2+)-SO_4$  s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

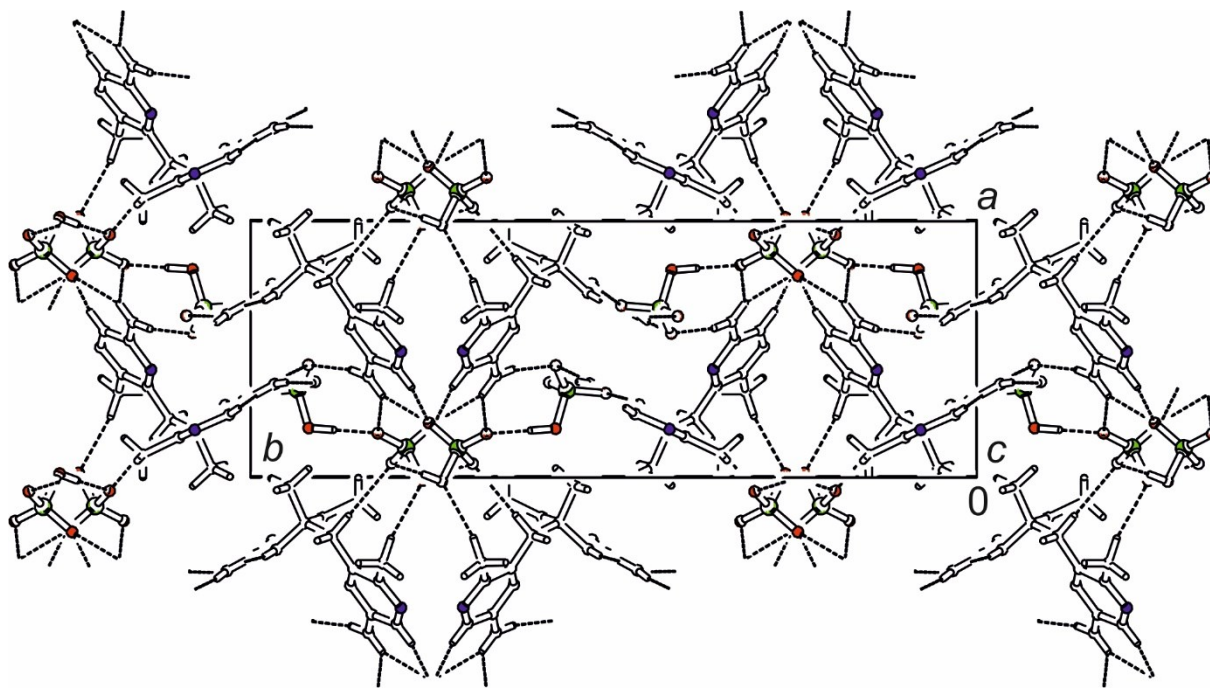


Obrázek 94: Uspořádání v krystalu  $ADMTd(2+)-SO_4$  (A) a aniontová síť přítomná ve struktuře (B)

Hydrogensíran dimerního dikationtu  $ADMTd(2+)-HSO_4$  (obrázek 95 (A)) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/c$ . Anionty ve struktuře tvoří řetězce  $C(4)$  ve směru osy  $c$  vázané vodíkovými vazbami  $O-H\cdots O$  (2,581(2) Å), na které jsou vodíkovými vazbami  $O-H\cdots O$  (2,608(2) Å) vázány další anionty (obrázek 95 (B)). Mezi těmito řetězci jsou umístěny kationty tak, že jeden heterocyklus je vždy vázán ke dvěma aniontům dvojicemi vazeb  $N-H\cdots O$  (2,841(2) – 2,924(2) Å) za vzniku cyklů  $R_2^2(8)$  a druhý je vázán vazbami  $N-H\cdots O$  (2,749(2) – 2,910(2) Å) ke třem aniontům za vzniku cyklů  $R_2^1(6)$  a  $R_2^2(8)$ . Mezi kationty a anionty také dochází ke vzniku slabých vodíkových vazeb  $C-H\cdots O$  (3,376(2) – 3,494(2) Å). Uspořádání iontů v krystalové struktuře znázorňuje obrázek 96.

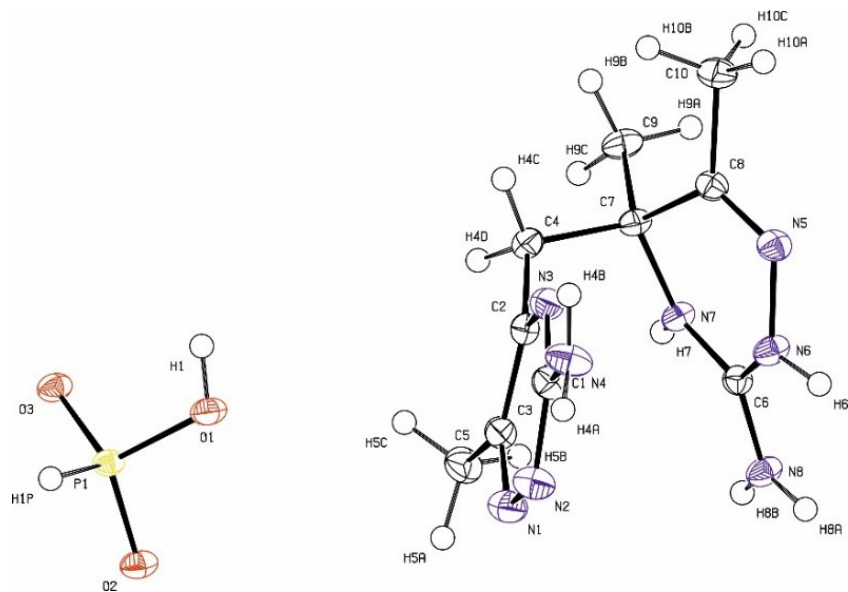


Obrázek 95: Nezávislá část  $ADMTd(2+)-HSO_4$  s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti (A) a aniontový řetězec přítomný ve struktuře (B)

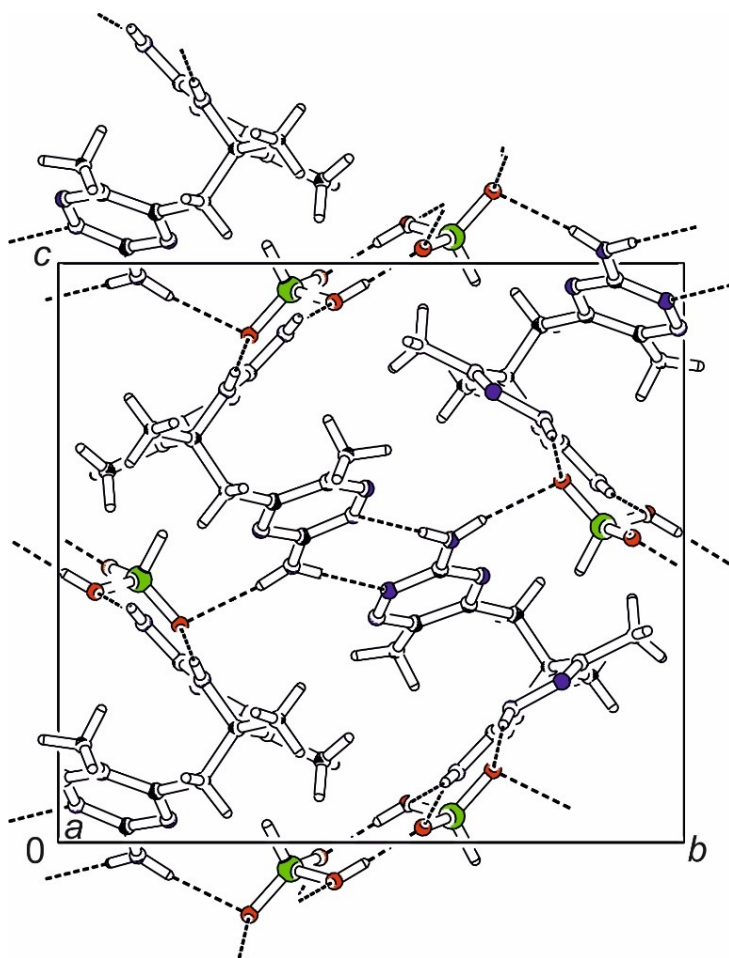


Obrázek 96: Uspořádání v krystalu  $ADMTd(2+)-HSO_4$

Hydrogenfosforitan dimerního kationtu  $ADMTd-H_2PO_3$  (obrázek 97) krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $P2_1/c$ . Ve struktuře jsou hydrogenfosforitanové anionty uspořádány do centrosymetrických párů propojených vodíkovými vazbami  $O-H\cdots O$  (2,529(1) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  (obrázek 98). Kationty rovněž tvoří centrosymetrické páry s obvyklým uspořádáním za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  s délkou vazeb  $N-H\cdots N$  3,158(2) Å. Každý aniont se pak váže ke třem kationtům, a to tak, že se dvěma tvoří dvojice vazeb  $N-H\cdots O$  (2,770(1) – 2,904(1) Å) za vzniku cyklů  $R_2^2(8)$  a s třetím jednu vazbu  $N-H\cdots O$  (3,083(1) Å).

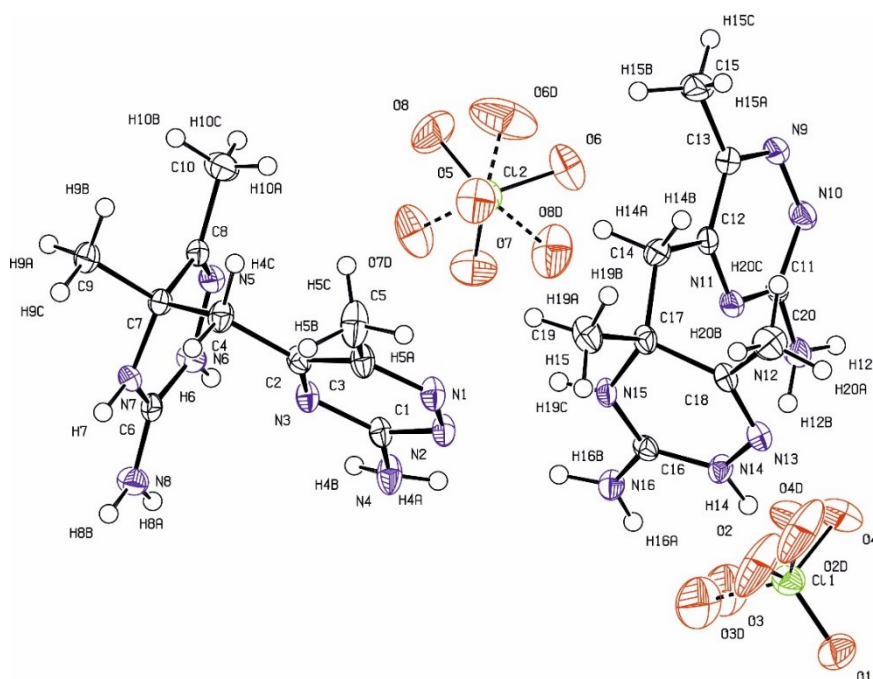


Obrázek 97: Nezávislá část  $ADMTd-H_2PO_3$  s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

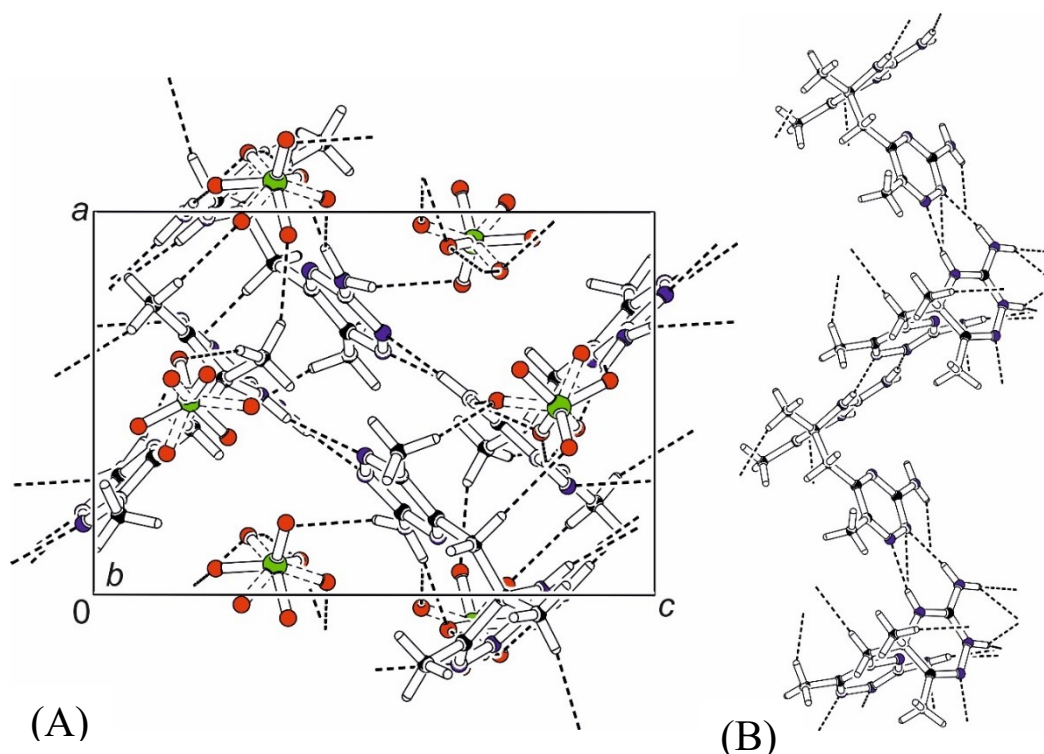


Obrázek 98: Uspořádání v krystalu  $ADMTd-H_2PO_3$

Chloristan dimerního kationtu **ADMTd-ClO<sub>4</sub>** (obrázek 99) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Kationty jsou ve struktuře propojeny vodíkovými vazbami N–H···N (2,925(4) – 2,978(4) Å) za vzniku cyklů  $R_1^2(3)$ ,  $R_2^1(6)$  a  $R_2^2(7)$  do lomených řetězců ve směru osy *c* (obrázek 100 (B)). Vzniklé řetězce jsou mezi sebou propojeny vodíkovými vazbami N–H···N (3,016(4) – 3,032(4) Å). Chloristanové anionty v **ADMTd-ClO<sub>4</sub>** nejsou uspořádané, jejich atomy kyslíku zaujímají v krystalu více částečně okupovaných poloh, což poněkud komplikuje interpretaci vazebných motivů ve struktuře. Mezi anionty a kationty vznikají vodíkové vazby typu N–H···O (2,980(6) – 3,133(8) Å) a C–H···O (3,320(5) – 3,402(5) Å). Polohy a okupance aniontů nebyly během upřesňování omezovány dodatečnými podmínkami. Uspořádání iontů ve struktuře znázorňuje obrázek 100 (A).



Obrázek 99: Nezávislá část **ADMTd-ClO<sub>4</sub>** s teplotními kmity na 50% pravděpodobnosti

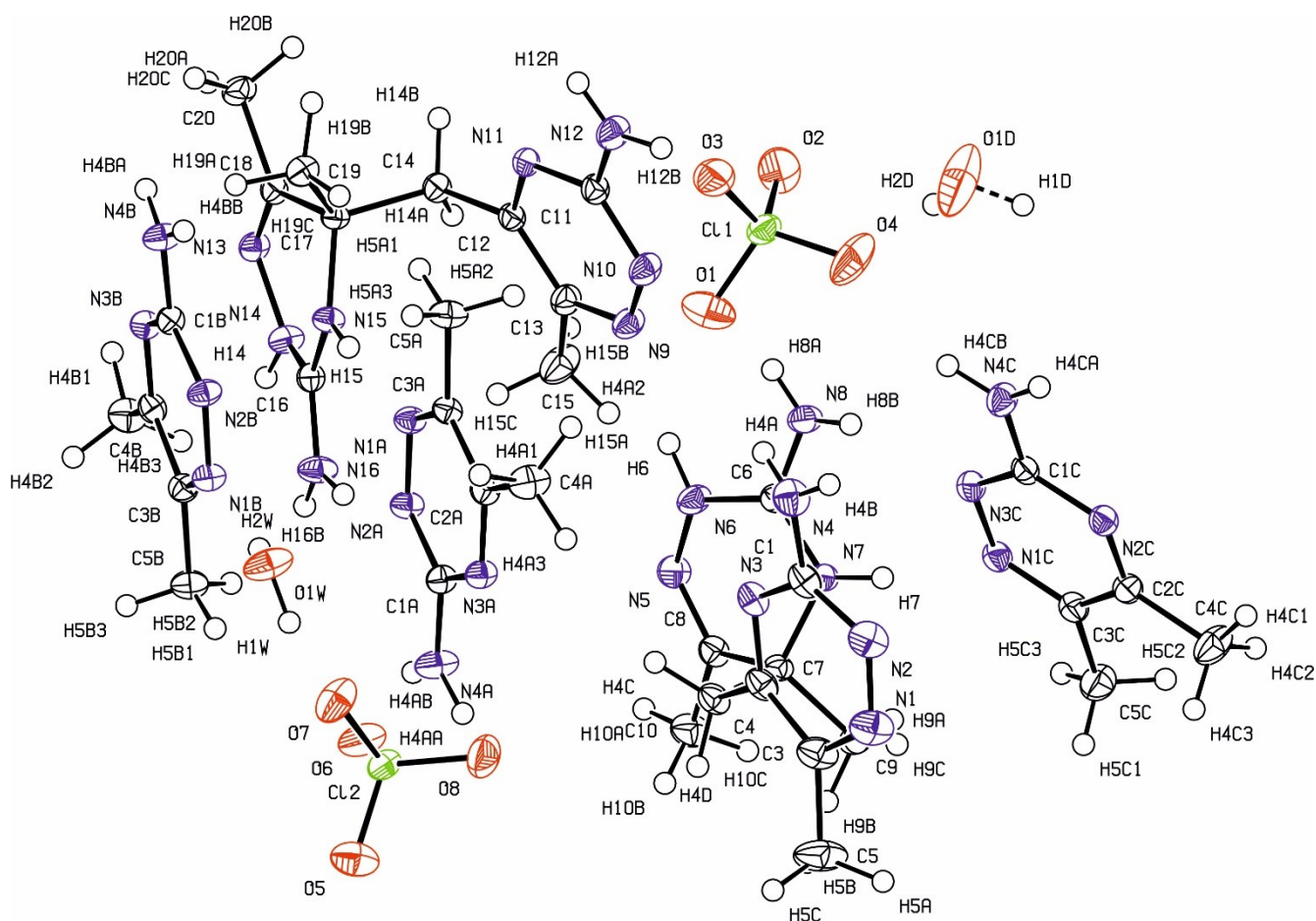


Obrázek 100: Uspořádání v krystalu **ADMTd-ClO<sub>4</sub>** (A) a kationtový řetězec přítomný ve struktuře (B)

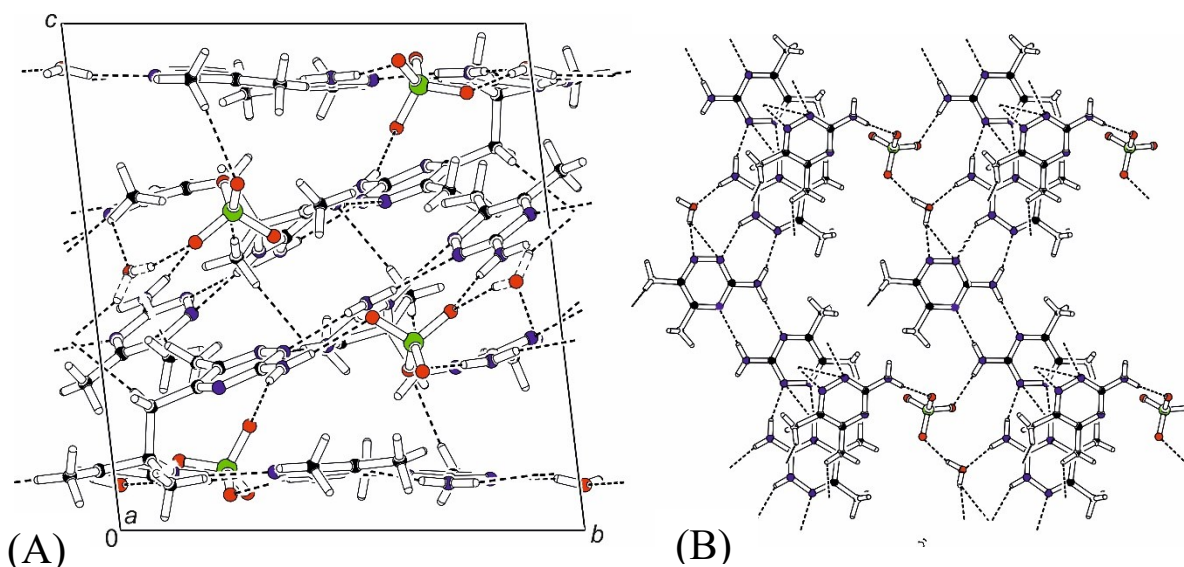
Adiční sloučenina tvořená chloristanovými anionty, dimerními kationty, molekulami 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu a molekulami vody v poměru 2:2:3:2 **ADMT-ADMTd-ClO<sub>4</sub>** (obrázek 101) krystalizuje v triklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Struktura je poměrně složitá v důsledku velkého počtu symetricky nezávislých molekul a iontů, nezávislá část obsahuje dva dimerní kationty, dva chloristanové anionty, tři molekuly 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu a dvě molekuly vody. Základním motivem jsou řetězce tvořené opakující se sekvencí jednoho dimerního kationtu a dvou nenabitých molekul 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu. Mezi dvěma nenabitými molekulami dochází ke tvorbě centrosymetrických párů za vzniku cyklu  $R_2^2(8)$  s délkou vazeb N–H⋯N 3,106(2) a 3,119(2) Å. Dále je patrný stejný vazebný motiv jako v případě **ADMTd-ClO<sub>4</sub>**, kdy kationt tvoří tři vazby N–H⋯N (2,980(2) – 3,364(2) Å) ke dvěma dusíkovým atomům triazinového kruhu za vzniku cyklů  $R_1^2(3)$  a  $R_2^1(6)$ . Posledním typem vazebné interakce v řetězci je tvorba vodíkových vazeb N–H⋯N (3,034(2) – 3,075(2) Å) za vzniku cyklu  $R_2^2(7)$  mezi kationtem a druhou nenabitou molekulou triazinu. Tyto řetězce jsou následně pomocí aniontů a molekul vody propojeny vodíkovými vazbami O–H⋯O (2,839(2) Å), O–H⋯N (2,778(2) – 3,122(2) Å), N–H⋯O (2,779(2) – 3,042(2) Å) a C–H⋯O (3,335(2) Å) do vrstev ve směru roviny *ab* za vzniku cyklů  $R_1^2(3)$ ,  $R_3^2(8)$  a  $R_3^4(12)$  (obrázek 102 (B)). Mezi dvojicemi vrstev pak leží zbývající molekuly a ionty (obrázek 102 (A)). I zde je patrný vazebný motiv centrosymetrických párů vázaných pomocí cyklu  $R_2^2(8)$  s délkami vazeb N–H⋯N 3,017(2) a 3,092(2) Å i motiv přítomný ve struktuře **ADMTd-ClO<sub>4</sub>** tvořící cykly  $R_1^2(3)$  a  $R_2^1(6)$ , vázané vazbami N–H⋯N o délkách 2,757(2) – 3,372(2) Å. Dále je struktura propojena pomocí vazeb N–H⋯O (2,779(2) – 3,042(2) Å), C–H⋯O (3,343(2) – 3,558(2) Å) a C–H⋯N (3,257(2) – 3,595(2) Å) za vzniku cyklů  $R_3^3(9)$  a  $R_3^4(14)$ . V krystalu **ADMTd-ADMT-ClO<sub>4</sub>** je poloha jedné molekuly vody



obsazena pouze z 20%. K ní příslušející atomy vodíku nebylo možné nalézt na mapě elektronové hustoty, proto byly umístěny do poloh vhodných pro vznik vodíkových vazeb.

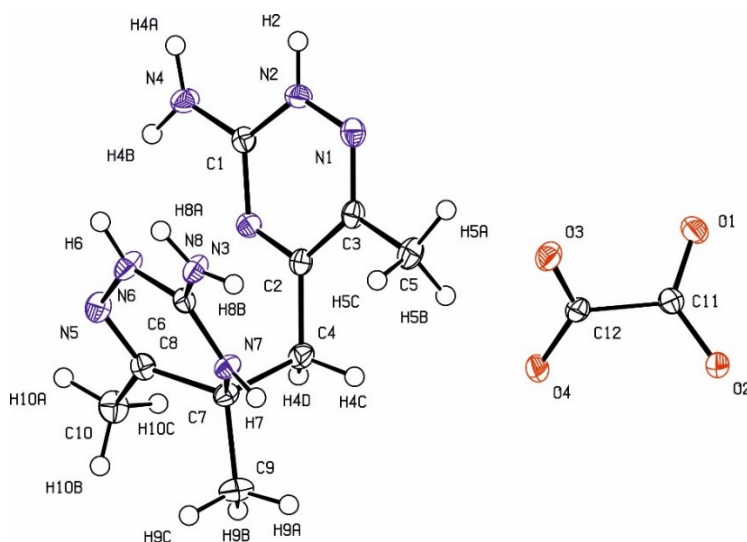


Obrázek 101: Nezávislá část *ADMT-ADMTd-ClO<sub>4</sub>* s teplotními kmity na 50%

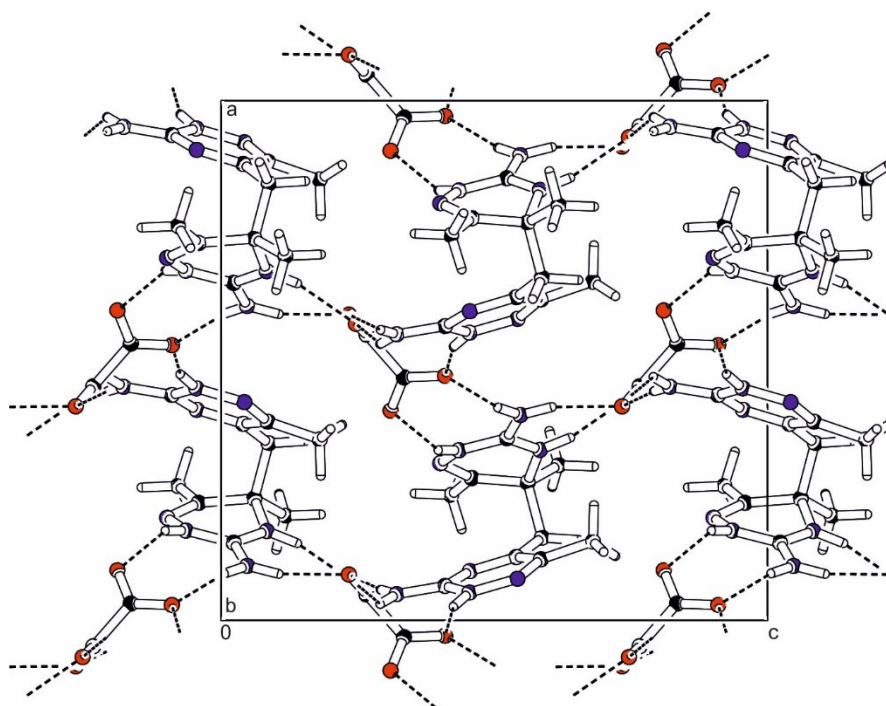


Obrázek 102: Uspořádání v krystalu *ADMT-ADMTd-ClO<sub>4</sub>* (A) a vrstva ve směru roviny *ab* tvořená některými z přítomných částic (B)

Oxalát dimerního kationtu **ADMTd-OX** (obrázek 103) krystalizuje v ortorombické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $Pna2_1$ . Roviny karboxylových skupin aniontů nejsou rovnoběžné (torzní úhly O1-C11-C12-O3 a O2-C11-C12-O4 jsou  $50,1(2)^\circ$  a  $51,6(2)^\circ$ ), což vede ke vzniku trojrozměrné sítě vodíkových vazeb procházející celým krystalem. Každý aniont tvoří vodíkové vazby N–H $\cdots$ O ( $2,596(2)$  –  $2,920(2)$  Å) ke čtyřem kationtům. Se dvěma tvoří cykly  $R_2^2(8)$ , s jedním větší cyklus  $R_2^2(9)$  a s jedním pouze jednu vodíkovou vazbu (obrázek 104). Mezi aniontem a methylovou skupinou kationtu vzniká také slabá vodíková vazba C–H $\cdots$ O ( $3,422(2)$  Å).



Obrázek 103: Nezávislá část **ADMTd-OX** s teplotními kmity na 50%

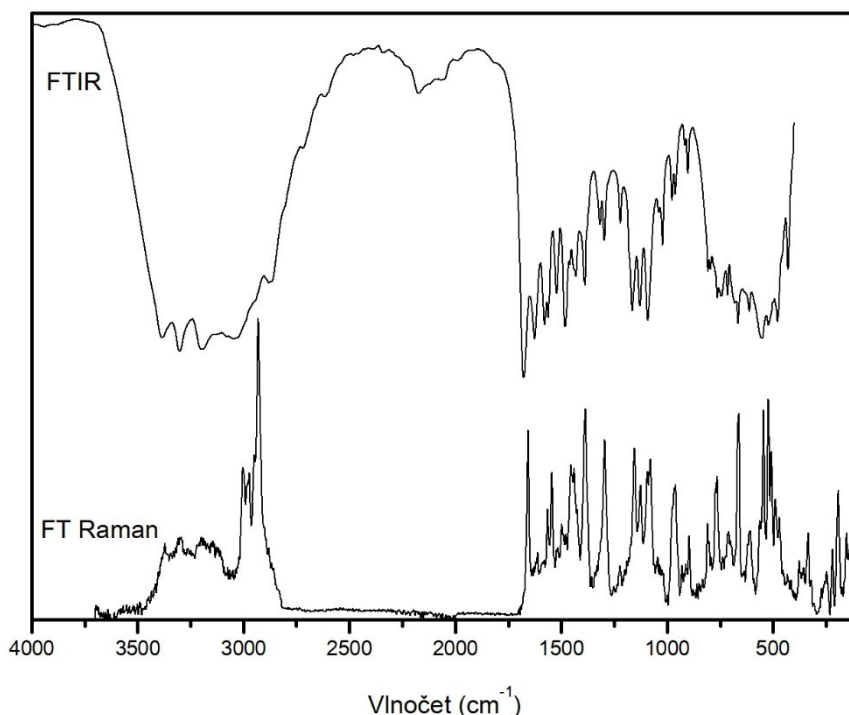


Obrázek 104: Uspořádání v krystalu **ADMTd-OX**

### 3.5.3.3 Vibrační spektroskopie

Z důvodu velkého počtu energeticky blízkých vibrací nebylo pro vibrační spektra sloučenin obsahujících dimerní kationt provedeno kompletní přiřazení na základě kvantově-chemických výpočtů, nicméně přesto bylo možné přiřadit alespoň nejvýraznější pásy a jejich skupiny. Spektra seskvihydrátu chloridu dimerního kationtu **ADMTd-Cl** jsou uvedena na obrázku 105 a výčet pásů je uveden v příloze 3.6.1. Projevy valenčních vibrací OH a NH<sub>x</sub> skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pásy v oblasti 3500 – 2500 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídají překrývajícím se projevům molekul krystalové vody a NH<sub>x</sub> skupin zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···O (3,022(4) Å), O–H···N (2,843(2) a 3,357(2) Å), O–H···Cl (2,964(2) Å), N–H···O (2,867(4) Å), N–H···N (3,105(2) Å) a N–H···Cl (3,123(1) – 3,501(2) Å). V Ramanově spektru jsou jasně patrné projevy valenčních vibrací CH<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub> skupin jako pásy u 3003, 2984, 2947 a 2932 cm<sup>-1</sup>.

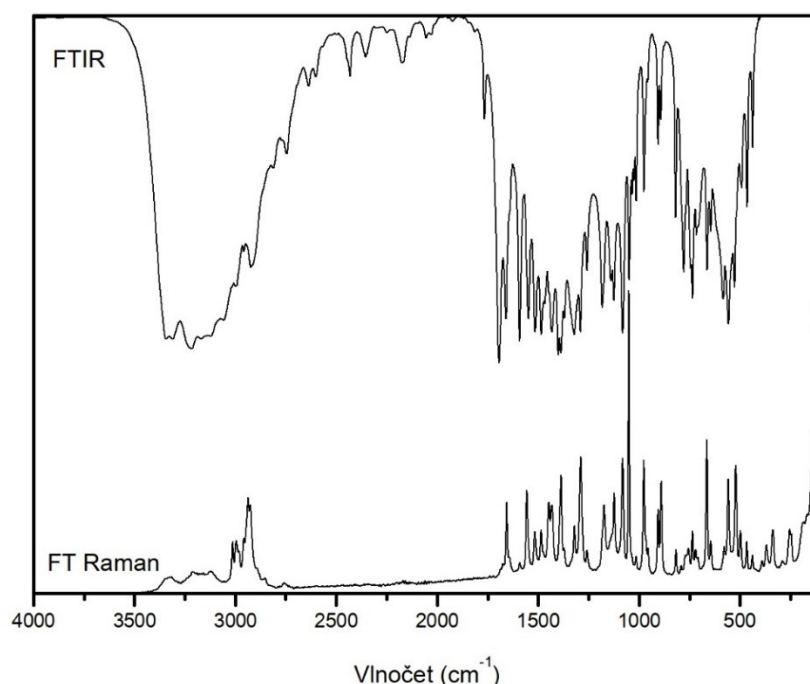
Silný pás v infračerveném spektru u 1676 cm<sup>-1</sup> (1655 cm<sup>-1</sup> Raman) odpovídá smíšenému módu tvořenému valenční a deformační vibrací protonizovaného kruhu, valenční vibrací vazby C–NH<sub>2</sub>, deformační vibrací NH<sub>2</sub> skupiny a deformační vibrací NH a C–CH<sub>3</sub> skupin téhož kruhu. Pás u 1625 cm<sup>-1</sup> odpovídá módu tvořenému deformační vibrací NH<sub>2</sub> a NH skupin, valenční vibrací vazby C–NH<sub>2</sub> neprotonizovaného kruhu a valenční a deformační vibrací obou kruhů. Pás u 1578 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru byl přiřazen jako mód tvořený valenční vibrací protonizovaného kruhu a deformační vibrací jeho C–NH<sub>2</sub> a NH<sub>x</sub> skupin a pásy u 1560 a 1522 cm<sup>-1</sup> (1544 cm<sup>-1</sup> Raman) jako módy tvořené valenčními vibracemi neprotonizovaného kruhu, deformační vibrací jeho NH<sub>2</sub> skupiny, valenční vibrací C–C vazeb a deformační vibrací methylenového můstku a CH<sub>3</sub> skupiny. Pásy v oblasti 1500 – 1350 cm<sup>-1</sup> v obou spektrech odpovídají deformačním vibracím CH<sub>x</sub> a NH skupin. Pásy u 1316 a 1297 cm<sup>-1</sup> (1292 cm<sup>-1</sup> Raman) byly přiřazeny jako módy tvořené deformačními vibracemi CH<sub>x</sub> skupin a valenčními vibracemi obou kruhů. Pás u 1221 cm<sup>-1</sup> (1222 cm<sup>-1</sup> Raman) byl přiřazen jako mód tvořený torzní vibrací CH<sub>2</sub> skupiny a valenční vibrací protonizovaného kruhu a jeho C–CH<sub>3</sub> vazby. Pásy v oblasti 1200 – 850 cm<sup>-1</sup> odpovídají komplexním smíšeným módům tvořeným valenčními a deformačními vibracemi kruhů a C–C vazeb a deformačními vibracemi CH<sub>x</sub> a NH<sub>x</sub> skupin. Pás u 807 cm<sup>-1</sup> (809 cm<sup>-1</sup> Raman) byl přiřazen jako mód tvořený mimorovinnou deformační vibrací neprotonizovaného kruhu a „rocking“ vibrací jeho CH<sub>3</sub> a CH<sub>2</sub> skupiny a pás u 795 cm<sup>-1</sup> (791 cm<sup>-1</sup> Raman) jako mód tvořený jeho rovinnou deformační vibrací a valenční vibrací jeho C–CH<sub>3</sub> vazby. Pásy u nižších vlnočtů odpovídají komplexním deformačním vibračním módům zahrnujícím většinu kationtu.



Obrázek 105: Infračervené a Ramanovo spektrum **ADMTd-Cl**

Vibrační spektra dusičnanu dimerního kationtu **ADMTd-NO<sub>3</sub>** jsou uvedena na obrázku 106 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.2. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.2. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široké pásy v oblasti 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup> odpovídají valenčním vibracím NH<sub>x</sub> skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb typu N–H···O (2,846(1) – 2,896(2) Å) a N–H···N (2,955(2) a 3,064(2) Å). Pásy u 3014, 2996, 2937 a 2926 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru (2999, 2958 a 2923 cm<sup>-1</sup> IR) odpovídají valenčním vibracím CH<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub> skupin.

Silné pásy u 1400 a 1387 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídají projevům původně dvakrát degenerované antisymetrické valenční vibrace  $\nu_3$  dusičnanového aniontu, štěpené v důsledku snížení symetrie. Silný pás v Ramanově spektru u 1050 cm<sup>-1</sup> odpovídá symetrické valenční vibraci  $\nu_1$ , vlivem snížení symetrie je projev této vibrace patrný i v infračerveném spektru. Pás u 818 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru byl přiřazen jako projev deformační vibrace  $\nu_2$ . Projev vibrace  $\nu_4$  nebyl ve spektrech jednoznačně identifikován z důvodu překryvu s vibračními projevy kationtu.

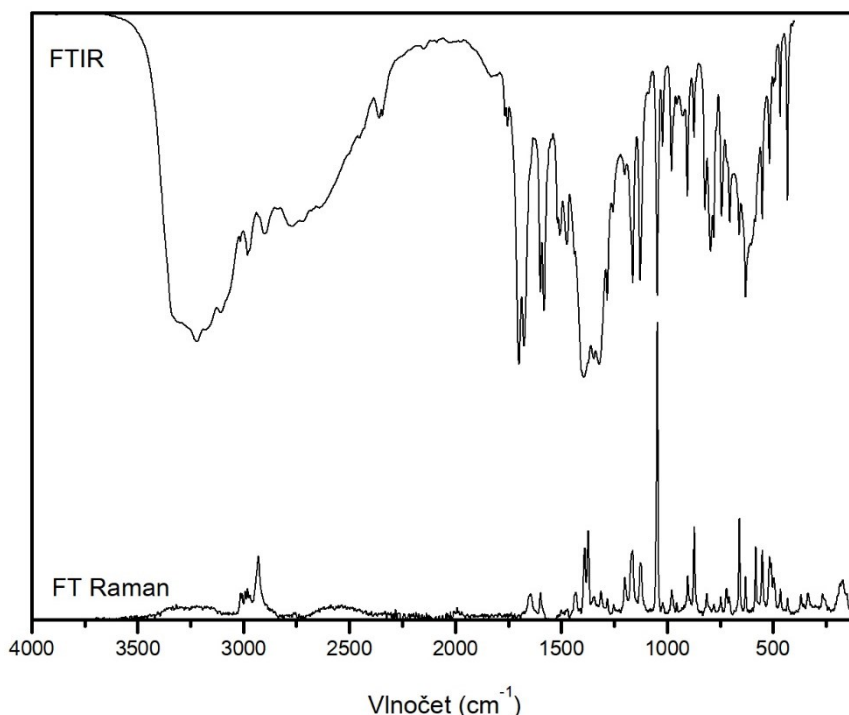


Obrázek 106: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMTd-NO<sub>3</sub>*

Spektra dusičnanu dimerního dikationtu **ADMTd(2+)-NO<sub>3</sub>** jsou uvedena na obrázku 107 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.3. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.2. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široký strukturovaný pás v oblasti 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibracím NH<sub>x</sub> skupin zapojených do vodíkových vazeb typu N–H···O (2,704(2) – 3,005(2) Å). Projevy valenčních vibrací CH<sub>x</sub> skupin jsou patrné jako pásy u 3007, 2982 a 2930 cm<sup>-1</sup> v Ramanově spektru a pásy u 2981 a 2900 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru.

Rozdíly oproti spektru monokationtu svým rozsahem zhruba odpovídají rozdílům mezi molekulou 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu a kationtem 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia, nicméně jejich interpretace je dále komplikována projevy druhého triazinového kruhu, který zůstává beze změny. Zjevným rozdílem oproti spektrům **ADMTd-NO<sub>3</sub>** je absence pásu u 1548 cm<sup>-1</sup>, odpovídajícího vibračnímu módu s valenční vibrací neprotonizovaného kruhu jako dominantní složkou. Dále spektra vykazují četné drobnější rozdíly v oblastech odpovídajících komplexním směsným módům.

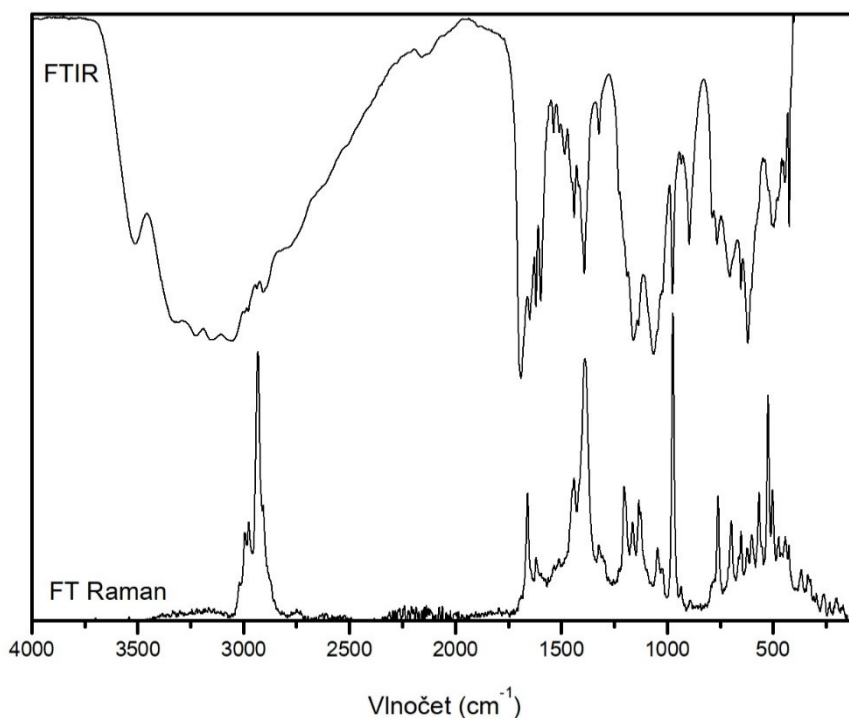
Projev antisymetrické valenční vibrace  $\nu_3$  dusičnanového aniontu je patrný jako silný pás v infračerveném spektru u 1393 cm<sup>-1</sup>. Ke zjevnému štěpení zde nedochází, nicméně pás naznačuje složitější strukturu. Symetrická valenční vibrace se projevuje jako silný pás v Ramanově spektru u 1046 cm<sup>-1</sup>, a obdobně jako v případě **ADMTd-NO<sub>3</sub>** je tento pás patrný i v infračerveném spektru. Deformační vibrace  $\nu_2$  se projevuje jako poměrně slabý pás v infračerveném spektru u 821 cm<sup>-1</sup> a projev deformační vibrace  $\nu_4$  opět nebyl s jistotou identifikován.



Obrázek 107: Infračervené a Ramanovo spektrum  $ADMTd(2+)-NO_3$

Vibrační spektra dihydrátu síranu dimerního dikationtu  $ADMTd(2+)-SO_4$  jsou uvedena na obrázku 108 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.4. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.6. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací  $NH_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pás u  $3509\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibračním molekul krystalové vody zapojených do vodíkových vazeb typu  $O-H\cdots O$  ( $2,755(4) - 2,905(3)\text{ \AA}$ ) a pásy v oblasti  $3400 - 3000\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibračním  $NH_x$  skupin zapojených do vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,754(4) - 3,107(4)\text{ \AA}$ ). Pásy v Ramanově spektru u  $2994$ ,  $2976$  a  $2932\text{ cm}^{-1}$  a pás v infračerveném spektru u  $2907\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibračním  $CH_2$  a  $CH_3$  skupin.

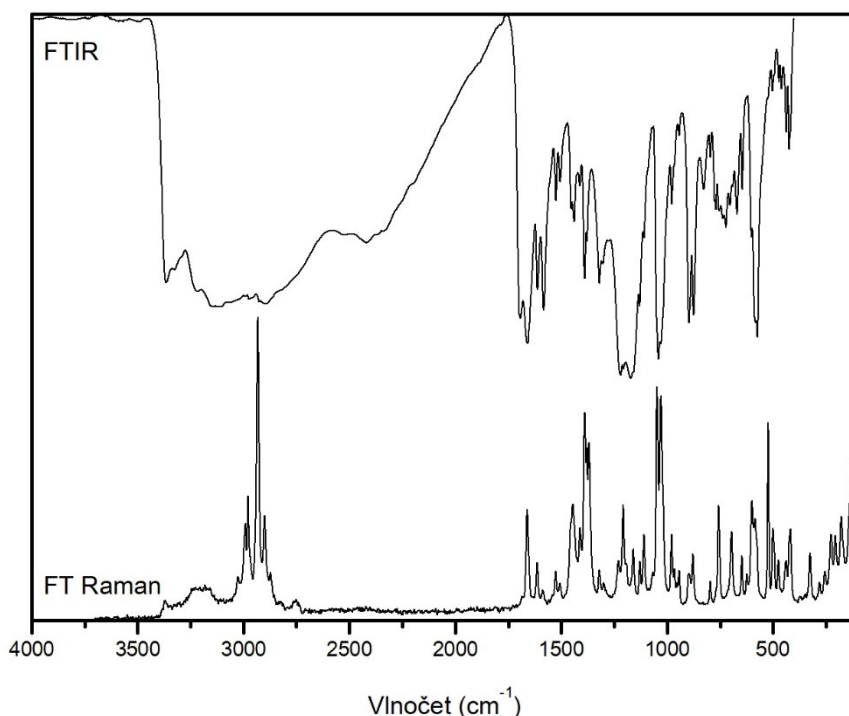
Silný, poměrně široký pás v infračerveném spektru u  $1063\text{ cm}^{-1}$  odpovídá antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  síranového aniontu. Silný pás v Ramanově spektru u  $973\text{ cm}^{-1}$  odpovídá symetrické valenční vibraci  $\nu_1$  a vlivem snížení symetrie je tento pás patrný i v infračerveném spektru. Silný pás v infračerveném spektru u  $618\text{ cm}^{-1}$  odpovídá deformační vibraci  $\nu_4$  a deformační vibraci  $\nu_2$  odpovídá slabý pás u  $444\text{ cm}^{-1}$  ( $442\text{ cm}^{-1}$  Raman).



Obrázek 108: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMTd(2+)-SO<sub>4</sub>*

Vibrační spektra hydrogensíranu dimerního dikationtu **ADMTd(2+)-HSO<sub>4</sub>** jsou uvedena na obrázku 109 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.5. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.8. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115, 116] a projevy vibrací NH<sub>x</sub> a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pásky v oblasti 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím OH skupin aniontů zapojených do vodíkových vazeb typu O–H···O (2,581(2) a 2,608(2) Å) a NH<sub>x</sub> skupin zapojených do vodíkových vazeb typu N–H···O (2,749(2) – 2,924(2) Å). Pásky v Ramanově spektru u 2991, 2978, 2933 a 2901 cm<sup>-1</sup> a pás v infračerveném spektru u 2904 cm<sup>-1</sup> odpovídají valenčním vibracím CH<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub> skupin.

Přiřazení vibračních projevů hydrogensíranového aniontu je odvozené z projevů tetraedrického síranového aniontu. Projev deformační vibrace skupiny S–OH, očekávatelný v oblasti okolo 1350 cm<sup>-1</sup>, je překryt vibračními projevy kationtu. Široký strukturovaný pás v infračerveném spektru v oblasti 1220 – 1150 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenčním vibracím aniontů odvozeným od třikrát degenerovaného vibračního módu  $\nu_3$  síranového aniontu. V Ramanově spektru této vibraci odpovídá pás u 1207 cm<sup>-1</sup>. V oblasti odpovídající symetrickému módu  $\nu_1$  byly pozorovány dva pásy u 1051 a 1022 cm<sup>-1</sup> (1048 a 1029 cm<sup>-1</sup> Raman, silné). To lze vysvětlit Fermiho rezonancí s některým z vibračních projevů kationtu. Pásky v oblasti 900 – 850 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit valenčním vibracím vazeb S–OH, nicméně přesné přiřazení je obtížné z důvodu překryvu s projevy kationtu. Silný pás u 582 cm<sup>-1</sup> v infračerveném spektru byl přiřazen deformačním vibracím aniontů odvozeným od třikrát degenerovaného módu  $\nu_4$ .

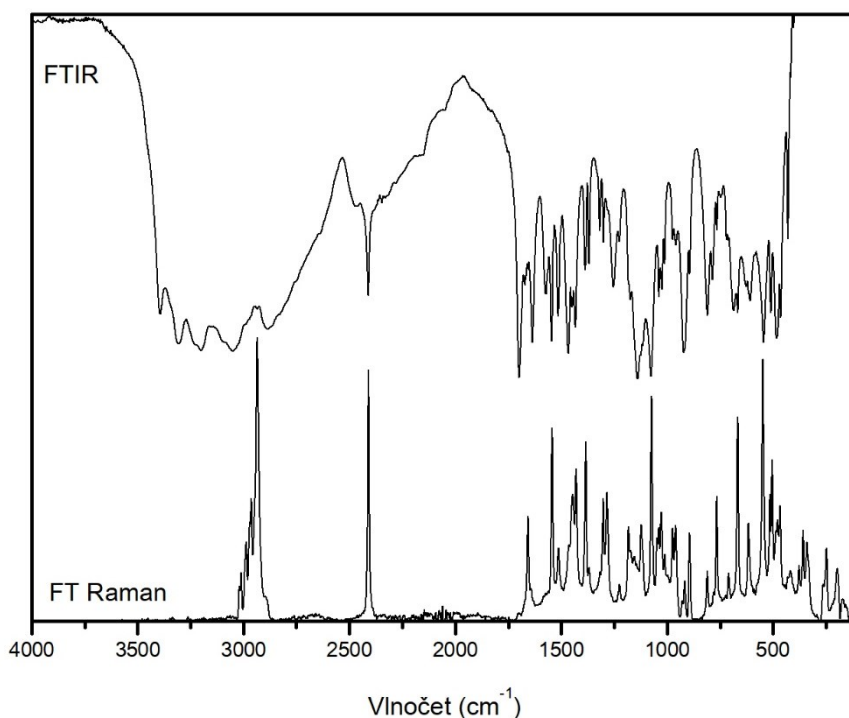


Obrázek 109: Infračervené a Ramanovo spektrum  $ADMTd(2+)-HSO_4$

Vibrační spektra hydrogenfosforitanu dimerního kationtu  $ADMTd-H_2PO_3$  jsou uvedena na obrázku 110 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.6. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.11. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115, 118] a projevy vibrací  $NH_x$  a OH skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pásky v oblasti  $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím  $NH_x$  skupin kationtu zapojených do vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,795(1) - 3,083(1)\text{ \AA}$ ) a  $N-H\cdots N$  ( $3,158(2)\text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3011, 2988, 2964$  a  $2936\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $CH_2$  a  $CH_3$  skupin a pás u  $2887\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit valenční vibraci OH skupiny aniontu zapojené do silné vodíkové vazby  $O-H\cdots O$  ( $2,529(1)\text{ \AA}$ ).

Pás u  $2411\text{ cm}^{-1}$  ( $2410\text{ cm}^{-1}$  Raman, silný) odpovídá valenční vibraci P–H vazby aniontu. Pás u  $1254\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá deformační vibraci skupiny P–OH a pásy u  $1139$  a  $1075\text{ cm}^{-1}$  byly přiřazeny antisymetrické a symetrické valenční vibraci  $PO_2$  skupiny odvozené od původně dvakrát degenerovaného módu  $\nu_3''$ . Pás u  $921\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru lze přiřadit valenční vibraci vazby P–OH.

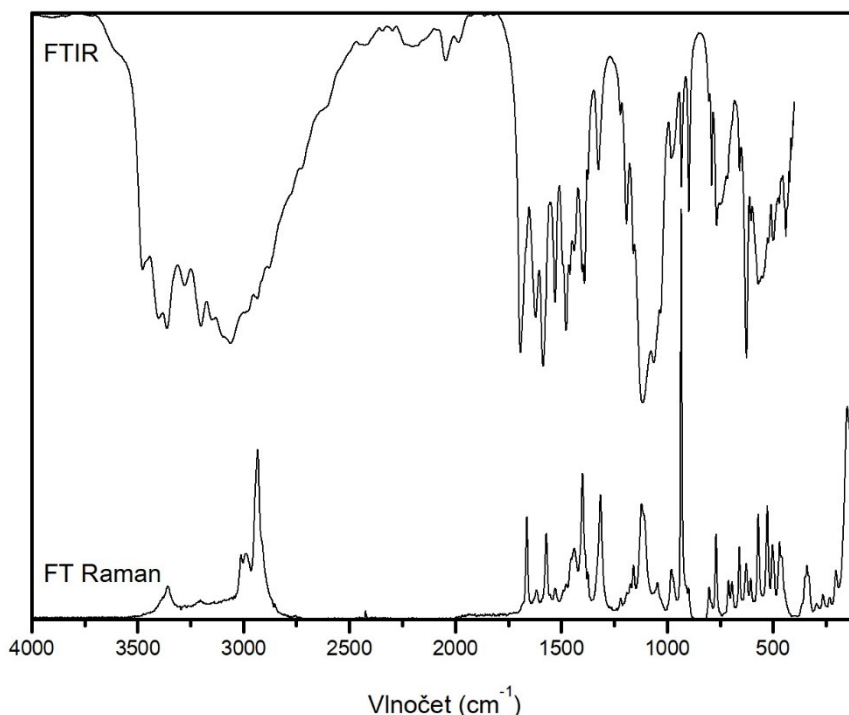




Obrázek 110: Infračervené a Ramanovo spektrum  $ADMTd-H_2PO_3$

Vibrační spektra chloristanu dimerního kationtu  $ADMTd-ClO_4$  jsou uvedena na obrázku 111 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.7. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.5. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrací  $NH_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pásky v oblasti  $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídají valenčním vibracím  $NH_x$  skupin kationtů zapojených do vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,953(6) - 3,133(8)\text{ \AA}$ ) a  $N-H\cdots N$  ( $2,925(4) - 3,338(4)\text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3012, 2987$  a  $2933\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $CH_2$  a  $CH_3$  skupin. Mírně deformující vibrace  $NH_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb se projevují jako široký pás u  $750\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru.

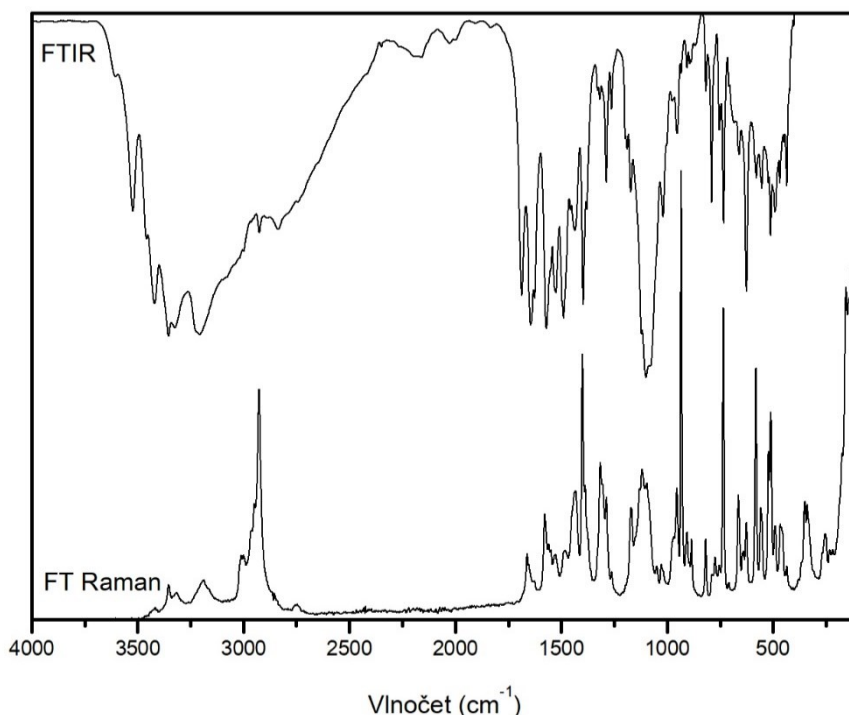
Silný pás v infračerveném spektru u  $1115\text{ cm}^{-1}$  ( $1119\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  chloristanového aniontu. Silný pás v Ramanově spektru u  $933\text{ cm}^{-1}$  odpovídá symetrické valenční vibraci  $\nu_1$  a vlivem snížení symetrie je tento pás patrný i v infračerveném spektru. Poměrně silný a ostrý pás u  $625\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá deformující vibraci  $\nu_4$  a poměrně slabý pás v Ramanově spektru u  $469\text{ cm}^{-1}$  odpovídá deformující vibraci  $\nu_2$ .



Obrázek 111: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMTd-ClO<sub>4</sub>*

Vibrační spektra adiční sloučeniny tvořené dimerními kationty, molekulami 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu a molekulami vody v poměru 2:2:3:2 *ADMT-ADMTd-ClO<sub>4</sub>* jsou uvedena na obrázku 112 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.8. Korelační tabulka symetrie aniontu je uvedena v příloze 4.4. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsanými výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [115] a projevy vibrační  $NH_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Pás u  $3523\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibračním molekul krystalové vody zapojených do vodíkových vazeb typu  $O-H\cdots O$  ( $2,839(2)\text{ \AA}$ ) a  $O-H\cdots N$  ( $2,778(2)$  a  $3,122(2)\text{ \AA}$ ) a pásy v oblasti  $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibračním  $NH_x$  skupin kationtů a molekul 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu zapojených do vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,778(2) - 3,372(2)\text{ \AA}$ ) a  $N-H\cdots N$  ( $2,757(2) - 3,372(2)\text{ \AA}$ ). Pásy v Ramanově spektru u  $3000$  a  $2926\text{ cm}^{-1}$  a pás v infračerveném spektru u  $2925\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibračním  $CH_2$  a  $CH_3$  skupin. Spektrální projevy molekuly 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu jsou téměř identické s projevy neprotonizovaného kruhu dimerního kationtu a tak nebyly ve spektrech jasně pozorovány.

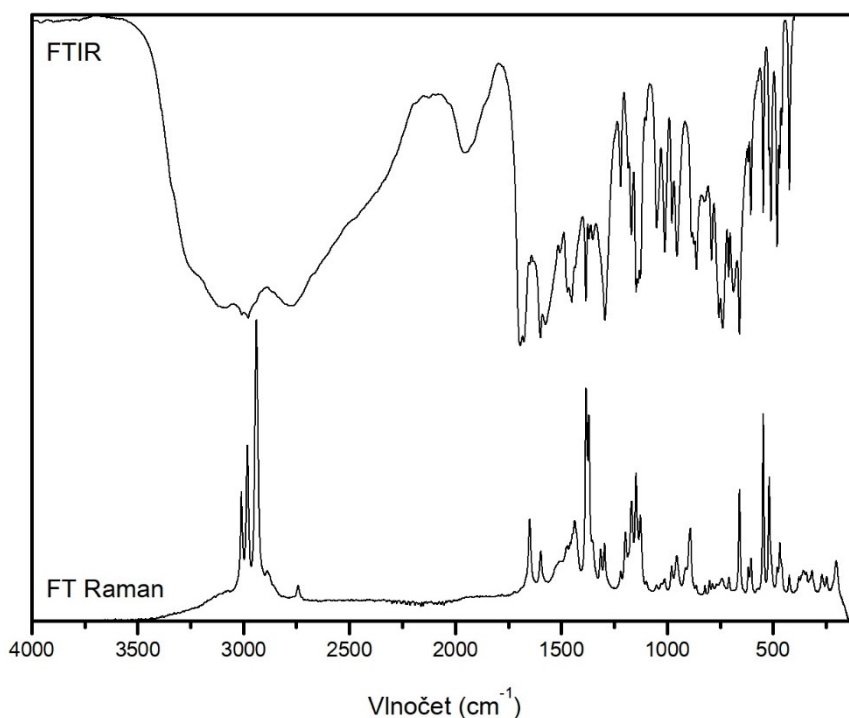
Silný pás v infračerveném spektru u  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $1118\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  chloristanového aniontu. Silný pás v Ramanově spektru u  $934\text{ cm}^{-1}$  odpovídá symetrické valenční vibraci  $\nu_1$ . Pás u  $625\text{ cm}^{-1}$  v obou spektrech odpovídá deformační vibraci  $\nu_4$  a poměrně slabý pás v Ramanově spektru u  $465\text{ cm}^{-1}$  odpovídá deformační vibraci  $\nu_2$ .



Obrázek 112: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMTd-ADMT-ClO<sub>4</sub>*

Vibrační spektra oxalátu dimerního dikationtu **ADMTd(2+)-OX** jsou uvedena na obrázku 113 a výčet pozorovaných charakteristických pásů je uveden v příloze 3.6.9. Projevy kationtu jsou ve shodě s projevy popsány výše, dále jsou diskutovány převážně projevy aniontu a skupin zapojených do systému vodíkových vazeb. Vibrační projevy aniontu byly přiřazeny podle literatury [119, 120] a projevy vibrací  $NH_x$  skupin zapojených do systému vodíkových vazeb byly přiřazeny na základě korelačních diagramů [113, 114]. Široký pás v oblasti  $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá valenčním vibracím  $NH_x$  skupin kationtu zapojených do delších vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,769(2) - 2,920(2)\text{ \AA}$ ). Pásky v Ramanově spektru u  $3010, 2982$  a  $2940\text{ cm}^{-1}$  a pásky v infračerveném spektru u  $3009$  a  $2977\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím  $CH_2$  a  $CH_3$  skupin. Široký pás v infračerveném spektru u  $2767\text{ cm}^{-1}$  ( $2742\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá valenčním vibracím  $NH$  skupin zapojených do krátkých vodíkových vazeb typu  $N-H\cdots O$  ( $2,596(2)$  a  $2,687(2)\text{ \AA}$ ).

V souladu s výsledky RTG strukturní analýzy byly ve spektrech pozorovány pouze projevy karboxylátových skupin. Široký pás v infračerveném spektru u  $1574\text{ cm}^{-1}$  odpovídá antisymetrické valenční vibraci karboxylátových skupin oxalátového aniontu a pás u  $1449\text{ cm}^{-1}$  ( $1437\text{ cm}^{-1}$  Raman) odpovídá jejich symetrické vibraci. Pás u  $861\text{ cm}^{-1}$  v infračerveném spektru odpovídá nůžkové vibraci karboxylátových skupin a pás u  $687\text{ cm}^{-1}$  odpovídá jejich „wagging“ vibraci.



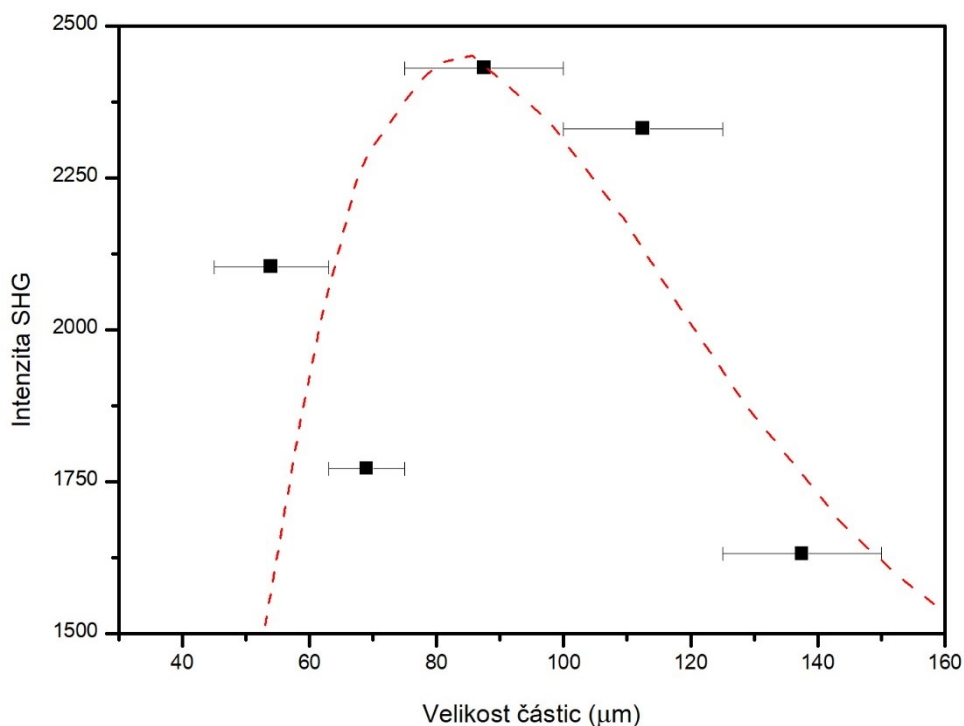
Obrázek 113: Infračervené a Ramanovo spektrum *ADMTd(2+)-OX*

### 3.6 Generování druhé harmonické frekvence

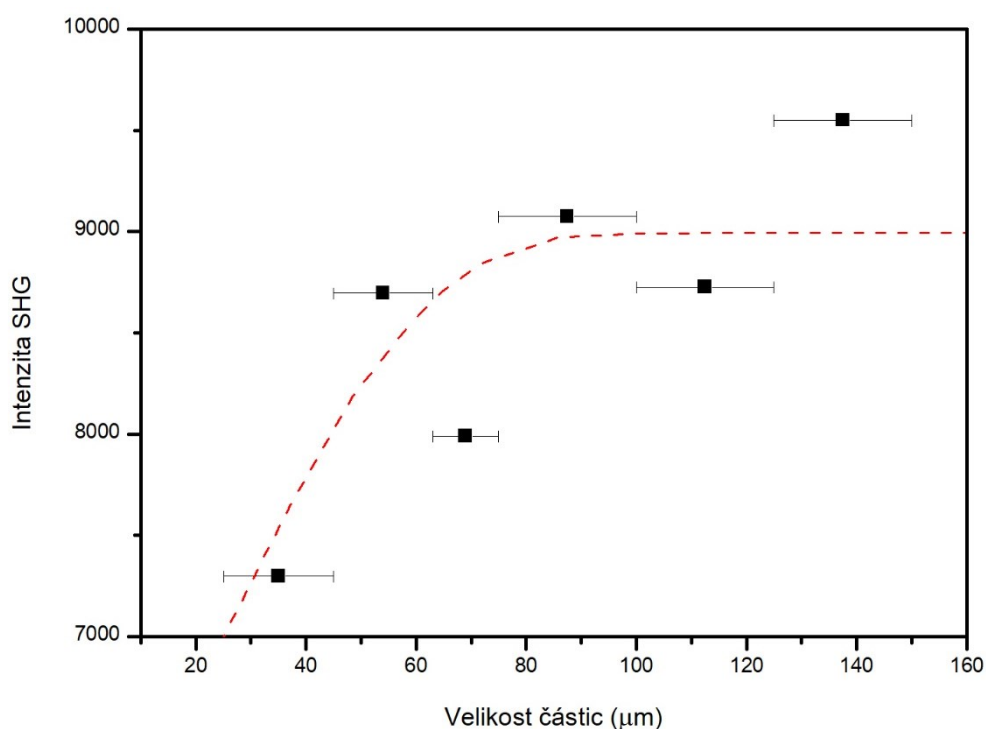
Pro materiály  $(2\text{AMP})_3(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ ,  $4\text{AMP-H}_2\text{GLU}$ ,  $\text{HAMT-MAL}$ ,  $\text{ADMTd-SO}_4$  a  $\text{ADMTd-OX}$  byla stanovena intenzita SHG na práškových vzorcích ve srovnání se standardem KDP (rozsah velikostí částic 100 – 150  $\mu\text{m}$ ) a pro vybrané materiály byla dále stanovena závislost intenzity SHG na velikosti částic při vlnové délce excitačního laseru 1000 nm. Další necentrosymetrické materiály,  $4\text{AMP-H}_2\text{PO}_4\text{A}$ ,  $5\text{AMP-H}_2\text{SUC}$  a  $\text{AMT-MAL}$ , nebylo možné připravit ve větším množství a tak nebyly v tomto směru dále studovány. Pro materiál  $4\text{AMP-HSUC}$ , v jehož struktuře kationty 4-aminopyrimidinia zaujímají dvě různé orientace s 50% okupací, nebylo generování druhé harmonické frekvence pozorováno, což potvrzuje nalezené centrosymetrické uspořádání struktury. Pro vybrané materiály byla také stanovena optická odolnost při špičkovém výkonu laseru 1 a 7  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Výsledky měření shrnuje tabulka 22 a průběhy závislosti intenzity SHG na velikosti částic jsou uvedeny na obrázcích 114 - 116. Červené čárkované linie v obrázcích znázorňují idealizované průběhy závislosti.

Tabulka 22: Výsledky studia optických vlastností vybraných materiálů

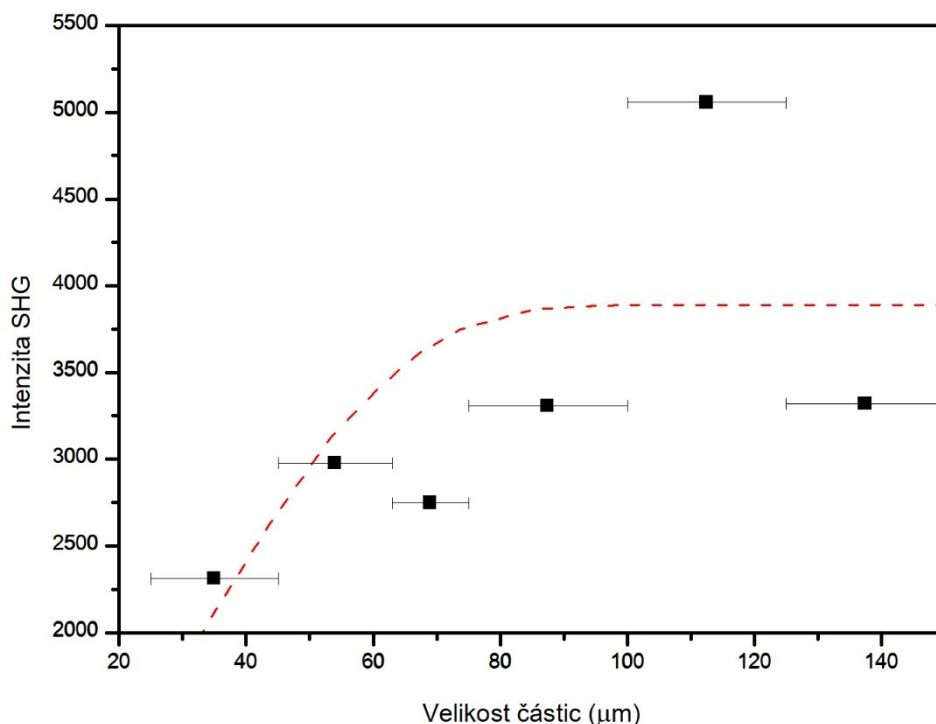
Materiál	Prostorová grupa	Intenzita SHG (% KDP)	Fázový synchronismus	Optická odolnost	
				1 $\text{GW}/\text{cm}^2$	7 $\text{GW}/\text{cm}^2$
$(2\text{AMP})_3(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$	$P3_121$	43	ano	-	-
$4\text{AMP-H}_2\text{GLU}$	$P2_12_12_1$	19	ne	ano	ano
$\text{HAMT-MAL}$	$Cc$	82	ano	ano	ne
$\text{ADMTd-SO}_4$	$Pn$	40	ano	ano	ne
$\text{ADMTd-OX}$	$Pna2_1$	2	-	-	-



Obrázek 114: Závislost intenzity SHG na velikosti částic pro **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** s uvedenými rozsahy velikostí (vodorovné úsečky). Červená čárkovaná linie znázorňuje idealizovaný průběh závislosti.



Obrázek 115: Závislost intenzity SHG na velikosti částic pro **HAMT-MAL** s uvedenými rozsahy velikostí (vodorovné úsečky). Červená čárkovaná linie znázorňuje idealizovaný průběh závislosti.



Obrázek 116: Závislost intenzity SHG na velikosti částic pro  $ADMTd-SO_4$  s uvedenými rozsahy velikostí (vodorovné úsečky). Červená čárkovaná linie znázorňuje idealizovaný průběh závislosti.

Jak je patrné z obrázků 114 – 116, tabulky 22 a přiložené publikace A, tři ze zkoumaných materiálů,  $(2AMP)_3(H_3BO_3)_2$ ,  $HAMT-MAL$  a  $ADMTd-SO_4$ , vykazují fázový synchronismus. Materiál  $4AMP-H_2GLU$  fázový synchronismus nevykazuje a materiál  $ADMTd-Ox$  nebyl podrobně zkoumán z důvodu velmi nízké účinnosti SHG. Všechny materiály, pro které byla měřena mez poškození, jsou stabilní při špičkovém výkonu laseru  $1\text{ GW/cm}^2$ , při výkonu  $7\text{ GW/cm}^2$  je stabilní pouze materiál  $4AMP-H_2GLU$ . Stabilita při špičkovém výkonu laseru  $1\text{ GW/cm}^2$  je očekávatelná pro tuto třídu NLO materiálů, stabilita při  $7\text{ GW/cm}^2$  výrazně převyšuje hodnoty běžně uváděné v literatuře [121, 122].

Pro materiál  $(2AMP)_3(H_3BO_3)_2$  byly kromě SHG na práškových vzorcích také měřeny optické vlastnosti objemových monokrystalů. Byla stanovena jejich optická aktivita a indexy lomu včetně jejich disperze. Stanovení NLO koeficientů objemových monokrystalů pro tento materiál však nebylo možné z důvodu jejich nízké stability a snadné štěpnosti. Výsledky pro  $(2AMP)_3(H_3BO_3)_2$  jsou uvedeny v přiložené publikaci A.

## 4. Závěr

Celkově bylo v rámci této práce připraveno a charakterizováno 31 nových krystalických materiálů odvozených od 4-aminopyrimidinu, 5-aminopyrimidinu, 3-amino-1,2,4-triazinu a 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu a byla provedena detailní charakterizace dříve připravených materiálů odvozených od 2-aminopyrimidinu. Dále jsou shrnuty závěry získané pro jednotlivé oblasti práce.

### 4.1. Kvantově-chemické výpočty

Pro všechny výchozí báze a jejich kationty byla provedena optimalizace geometrie pomocí DFT metody s funkciónem B3LYP a bází 6-311+G(d,p) a následně byl pro optimalizované částice za stejných podmínek proveden výpočet první hyperpolarizibility a vibračních módů. Pro sérii aminopyrimidinů stoupají vypočtené hodnoty celkové hyperpolarizibility v pořadí 4-aminopyrimidin ( $1,41 \cdot 10^{-30}$  esu) – 5-aminopyrimidin ( $2,41 \cdot 10^{-30}$  esu) – 2-aminopyrimidin ( $2,51 \cdot 10^{-30}$  esu) a pro kationty v pořadí 4-aminopyrimidinium ( $1,33 \cdot 10^{-30}$  esu) – 2-aminopyrimidinium ( $1,46 \cdot 10^{-30}$  esu) – 5-aminopyrimidinium ( $3,42 \cdot 10^{-30}$  esu). Všechny vypočtené hodnoty poukazují na potenciální využití daných částic jako nositelů NLO vlastností v krystalických materiálech. V případě 2- a 4-aminopyrimidinu dochází protonizací ke snížení hodnoty celkové hyperpolarizibility, v případě 5-aminopyrimidinu dochází naopak k jejímu výraznému zvýšení. Kationt 5-aminopyrimidinia se tak jeví jako velice perspektivní nositel NLO vlastností, nicméně příprava krystalických materiálů je komplikována nízkou stabilitou jeho vodných roztoků.

3-amino-1,2,4-triazin dosahuje vyšších hodnot celkové hyperpolarizibility než 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin jak pro nenabitou molekulu (AMT:  $2,61 \cdot 10^{-30}$  esu, ADMT:  $1,74 \cdot 10^{-30}$  esu), tak i pro kationt (AMT(1+):  $1,12 \cdot 10^{-30}$  esu, ADMT(1+):  $4,75 \cdot 10^{-31}$  esu). Obdobný trend je patrný i v případě produktů adice kyseliny malonové, kdy v případě adice na kationt 3-amino-1,2,4-triazinia dosahuje výsledný produkt hodnoty celkové hyperpolarizibility  $3,30 \cdot 10^{-30}$  esu a v případě adice na kationt 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia dosahuje produkt hodnoty celkové hyperpolarizibility  $2,53 \cdot 10^{-30}$  esu. V obou případech však dosahují produkty adičních reakcí výrazně vyšších hodnot celkové hyperpolarizibility než výchozí kationty. Dimer 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu dosahuje hodnoty celkové hyperpolarizibility  $3,61 \cdot 10^{-30}$  esu pro monokationt a  $3,78 \cdot 10^{-31}$  esu pro dikationt.

### 4.2 Připravené krystalické materiály

Bylo dokončeno komplexní studium materiálů odvozených od 2-aminopyrimidinu a byly připraveny objemové monokrystaly materiálu  $(2AMP)_3(H_3BO_3)_2$ . Tento materiál krystalizuje v necentrosymetrickém uspořádání a zároveň díky použití slabé kyseliny obsahuje nenabitou molekulu 2-aminopyrimidinu, která je z hlediska NLO vhodnější než kationt 2-aminopyrimidinia. Lze jej tedy považovat za úspěch na poli krystalového inženýrství NLO materiálů odvozených od 2-aminopyrimidinu.

V případě 4-aminopyrimidinu se na základě kvantově-chemických výpočtů jeví nenabitá molekula jako výhodnější nositel NLO vlastností než kationt, nicméně rozdíl v hodnotě první hyperpolarizibility je poměrně malý. S naprostou většinou organických i anorganických kyselin využitých v rámci této práce 4-aminopyrimidin poskytuje soli a pouze s kyselinou glutarovou poskytuje adukt.

Kationt 5-aminopyrimidinia se jeví jako velice perspektivní nositel NLO vlastností, nicméně snadno podléhá oxidaci [54]. V rámci této práce byl získán pouze jeden produkt odvozený od 5-aminopyrimidinu, a to adukt s kyselinou jantarovou. I v tomto případě však dochází k částečné degradaci spojené s tmavnutím produktu.

Kationt 3-amino-1,2,4-triazinia podléhá nukleofilním adičním reakcím s vodou a alkoholy [55], v rámci této práce je navíc popsán produkt adice kyseliny malonové a dusičnan produktu adice acetylacetonu je popsán v příložené publikaci B. V případě adice molekuly vody je celková hyperpolarizibilita produktu nižší než pro kationt 3-amino-1,2,4-triazinia, v případě adice kyseliny malonové a acetylacetonu je vyšší. Všechny produkty těchto adičních reakcí jsou chirální, což dále podporuje tvorbu necentrosymetrických struktur. Ochotně probíhající adiční reakce navíc otevírají celou řadu dalších možností pro přípravu nových krystalických materiálů s jejich produkty jako nositeli NLO vlastností. Řada dalších sloučenin odvozených od 3-amino-1,2,4-triazinu, především produktů adičních reakcí s vodou a alkoholy, byla popsána v rámci diplomové práce autora této práce [102].

3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin nepodléhá adici vody a alkoholů, jak bylo popsáno v případě dusičnanu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia [104]. S řadou dalších anorganických kyselin a s kyselinou šťavelovou poskytuje soli a s kyselinou jantarovou a glutarovou poskytuje adukty. S kyselinou malonovou podléhá adiční reakci obdobně jako 3-amino-1,2,4-triazin a celková hyperpolarizibilita produktu je opět vyšší než u výchozího kationtu. Navíc může v závislosti na poměru reaktantů a reakční době podléhat dimerizaci. Nadbytek kyseliny zpravidla vede ke tvorbě monomerních solí, nadbytek báze nebo delší reakční čas vede ke tvorbě solí dimerních kationtů. Protonizace dimerního kationtu závisí především na poměru reaktantů, v případě kyseliny dusičné byly připraveny soli monokationtu i dikationtu a v případě kyseliny šťavelové byla připravena pouze sůl dikationtu. Kyselina sírová poskytuje soli dikationtu i v nadbytku kyseliny 1:4. Celková hyperpolarizibilita dimerního monokationtu je vyšší než pro výchozí molekulu i kationt a v případě dimerního dikationtu je znatelně nižší. V obou případech je navíc při přípravě krystalických materiálů nutné v potaz výrazně větší molekulový objem oproti výchozí molekule nebo kationtu, a tak se dimerní dikationt jeví jako poněkud méně vhodný nositel NLO vlastností. Přesto však byl připraven materiál **ADMTd(2+)-SO<sub>4</sub>** dosahující účinnosti SHG 40% KDP. V rámci této práce je prezentován prvotní průzkum krystalizačních možností a reaktivity 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu a podrobný popis dimerizačních reakcí a podmínek protonizace dimerních kationtů může být předmětem dalšího studia.

## 4.2 RTG strukturní analýza

Z celkového počtu 31 krystalických materiálů popsáných v rámci této práce jich 8 krystalizuje v triklinické, 18 v monoklinické a 5 v ortorombické krystalové soustavě a 7 z nich krystalizuje v necentrosymetrickém uspořádání. Zastoupení necentrosymetrických struktur zhruba odpovídá průměru CCDC (22% [123]), nicméně organické sloučeniny s vysokým dipólovým momentem, jako jsou zde popsány výchozí báze, zpravidla vykazují silnou tendenci ke tvorbě centrosymetrických uspořádání. Lze tedy konstatovat, že se podařilo tuto tendenci alespoň částečně potlačit. Nejvíce jsou zastoupeny prostorové grupy  $P2_1/c$  (10 struktur),  $P-1$  (7 struktur) a  $C2/c$  (5 struktur), což je ve shodě s celkovou statistikou CCDC [123].



V případě nemodifikovaných bází je patrná tendence ke tvorbě vrstevnatých struktur nebo lokálního planárního uspořádání, zejména u chloridů, dusičnanů a sloučenin s organickými kyselinami. Zásadním faktorem ovlivňujícím výsledné uspořádání je ve všech případech tvorba vodíkových vazeb. Zejména v případě 4-aminopyrimidinu je poměrně častým motivem tvorba centrosymetrických párů spojených vodíkovými vazbami typu N–H···N za vzniku cyklu s deskriptorem  $R_2^2(8)$  (obrázek 5). V případě 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu nebylo toto centrosymetrické uspořádání pozorováno a v případě dimerního kationtu bylo pozorováno pouze ve dvou strukturách. U sloučenin s organickými kyselinami nebylo toto uspořádání pozorováno pro žádnou výchozí bázi a ve strukturách je, obdobně jako v případě 2-aminopyrimidinu [68], preferována vazba ke karboxylovým a karboxylátovým skupinám kyselin. Z pohledu krystalového inženýrství jsou tedy organické kyseliny vhodnými partnery k potlačení tendence zvolených výchozích molekul ke tvorbě centrosymetrických párů, což dokládá i vysoké zastoupení sloučenin s organickými kyselinami mezi zde popsanými necentrosymetrickými materiály.

Pro hydrogensoli anorganických kyselin je u všech výchozích bází typická tvorba aniontových řetězců či sítí určujících výsledné uspořádání v krystalu. Jedinou výjimkou v tomto směru je produkt **ADMTd-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>**, kde hydrogenfosforitanové anionty tvoří centrosymetrické páry vázané vodíkovými vazbami O–H···O za vzniku cyklu s deskriptorem  $R_2^2(8)$ . Tendence k tvorbě aniontových sítí je patrná i v případě hydrátů solí plně deprotonovaných aniontů.

Z hlediska strukturních motivů jsou si velmi blízké dusičnany odvozené od 3-amino-1,2,4-triazinu a 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu. Protonizovaná NH skupina sousedící s amino skupinou umožňuje vznik cyklu s deskriptorem  $R_2^2(8)$  vázaného pomocí vodíkových vazeb N–H···O (obrázek 90 (B)), který je přítomen ve všech zde popsaných strukturách i ve dříve popsaných strukturách dusičnanu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazina [103] a dusičnanů produktů adice vody a methanolu na kationt 3-amino-1,2,4-triazina [102]. U produktů adičních reakcí, kde amino skupina sousedí se dvěma NH skupinami, navíc často dochází k tvorbě řetězců střídajících se aniontů a kationtů propojených pomocí výše zmíněných cyklů. Tato vlastnost může být využita k částečnému odhadu uspořádání v krystalech dalších materiálů odvozených od podobných molekul. V případě 4-aminopyrimidinu dochází k protonizaci v pozici 1 (naproti amino skupině) a tak k tvorbě těchto cyklů nedochází. Tvorba obdobných cyklů byla pozorována i pro soli dalších anorganických oxokyselin a kyseliny šťavelové, není však pravidlem jako v případě dusičnanů.

### 4.3 Vibrační spektroskopie

Metody vibrační spektroskopie byly v rámci této práce využívány k identifikaci a rozlišení jednotlivých materiálů a také k potvrzení iontových forem částic přítomných ve struktuře zjištěných pomocí RTG strukturní analýzy. Vibrační spektroskopie byla například velmi účinným nástrojem pro rozlišení produktů **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A** a **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B** obsahujících identické ionty, nebo **4AMP-Cl** a **(4AMP)<sub>2</sub>-Cl**, kde v jednom případě struktura obsahuje pouze kationt 4-aminopyrimidina a v druhém i nenabitou molekulu. Vibrační spektroskopie také umožňuje snadno a jednoznačně rozlišit materiály obsahující monomerní a dimerní kationt odvozený od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu. Detailní porozumění vibračním projevům dále poskytuje užitečný nástroj k dalšímu studiu případných fázových

přechodů a pro vhodné materiály i NLO jevů vyšších řádů, jako je stimulovaný Ramanův rozptyl [19, 20].

Vibrační projevy bází ve spektrech připravených materiálů byly interpretovány na základě kvantově-chemických výpočtů. V případě solí anorganických kyselin nedochází u spektrálních projevů aniontů k výrazným odchylkám oproti očekávanému štěpení pásů v důsledku snížení symetrie aniontů zabudováním do krystalové struktury, nicméně maximální štěpení pásů vyplývající z faktor-grupového přístupu nebylo ve spektrech pozorováno, což je pravděpodobně spojeno s minimální úrovní interakcí mezi stavebními jednotkami v elementárních buňkách a se skutečností, že byly studovány pouze polykrystalické vzorky. V případě sloučenin s organickými kyselinami lze na základě vibračních spekter určit formu kyseliny přítomnou v daném materiálu. U plně protonizovaných kyselin byl pozorován silný pás odpovídající valenční vibraci vazby C=O a u aniontů byly pozorovány projevy antisymetrické a symetrické valenční vibrace karboxylátové skupiny. U hydrogensolí organických kyselin byly dle očekávání pozorovány zároveň projevy karboxylové i karboxylátové skupiny. Určení forem kyselin pomocí vibrační spektroskopie je ve shodě s výsledky RTG strukturní analýzy.

#### 4.4 Optická měření

Detailní studium SHG bylo provedeno pro 5 necentrosymetrických materiálů, **4AMP-H<sub>2</sub>GLU**, **HAMT-MAL**, **ADMTd-SO<sub>4</sub>**, **ADMTd-OX** a **(2AMP)<sub>3</sub>(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**. U zbývajících tří necentrosymetrických sloučenin, **4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A**, **5AMP-H<sub>2</sub>SUC** a **AMT-MAL**, se nepodařilo připravit dostatečné množství materiálu pro komplexnější studium. Významnějších hodnot účinnosti SHG bylo dosaženo u **(2AMP)<sub>3</sub>(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (43% KDP), **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** (19% KDP), **HAMT-MAL** (82% KDP) a **ADMTd-SO<sub>4</sub>** (40% KDP). Fázový synchronismus při 1000 nm byl pozorován u **HAMT-MAL** a **ADMTd-SO<sub>4</sub>**, tyto materiály jsou tedy perspektivní z hlediska dalšího výzkumu jejich NLO vlastností. Naměřené intenzity SHG nedosahují hodnot pozorovaných pro některé organické NLO materiály [26], nicméně velkou výhodou zde popsaných materiálů je snadná příprava, propustnost pro široké spektrum vlnových délek a také jejich značná optická odolnost ve srovnání s čistě anorganickými materiály [124]. Materiál **4AMP-H<sub>2</sub>GLU** vykazuje značnou optickou odolnost i ve srovnání s materiály stejného typu [121, 122]. Výsledky měření SHG poukazují na potenciální využití zvolených výchozích molekul i produktů jejich reakcí v oblasti nelineární optiky. V případě centrosymetrických materiálů jsou NLO jevy druhého řádu, jako je SHG, vyloučeny, nicméně na základě dosavadních výsledků je možné předpokládat jejich potenciální využití pro NLO efekty vyšších řádů.

Materiál **(2AMP)<sub>3</sub>(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** krystalizuje v necentrosymetrickém uspořádání a obsahuje nenabitou molekulu 2-aminopyrimidinu mající výrazně vyšší celkovou hyperpolarizibilitu než kationt, představuje tedy úspěch na poli krystalového inženýrství potenciálních NLO materiálů. Pro tento materiál byly studovány optické vlastnosti na objemových monokrystalech, byly stanoveny indexy lomu v širokém rozsahu vlnových délek a byl pozorován značný dvojlom potenciálně umožňující fázový synchronismus. Potenciální technické aplikace tohoto materiálu jsou však značně omezené nízkou odolností a snadnou štěpností připravených monokrystalů.

## Shrnutí

Cílem práce byla příprava a charakterizace nových krystalických materiálů obsahujících zvolené organické dusíkaté báze s ohledem na jejich potenciální využití v nelineární optice. Vytyčené cíle disertační práce se podařilo splnit - celkově bylo v rámci práce připraveno 31 nových krystalických materiálů, které byly primárně charakterizovány metodami RTG difrakce a vibrační spektroskopie. Vibrační spektra připravených materiálů byla interpretována na základě kvantově-chemických výpočtů.

V rámci disertační práce bylo nejprve dokončeno studium kokrystalů odvozených od 2-aminopyrimidinu. V případě perspektivního materiálu  $(2AMP)_2(H_3BO_3)_3$  byla mimo jeho základní charakterizaci pozornost zaměřena i na přípravu objemových monokrystalů a následné studium optických vlastností (viz. příložená publikace A).

V případě 4-aminopyrimidinu bylo připraveno 13 nových krystalických solí a aduktů, z nichž dva krystalizují v necentrosymetrickém uspořádání.

Molekula 5-aminopyrimidinu v kyselém prostředí snadno podléhá oxidaci, a tak byl připraven pouze jeden krystalický produkt - adukt s kyselinou jantarovou. Tento produkt krystalizuje v necentrosymetrickém uspořádání, nicméně příprava většího množství materiálu je vzhledem k omezené chemické stabilitě obtížná.

Kationt odvozený od 3-amino-1,2,4-triazinu podléhá nukleofilním adičním reakcím s vodou a alkoholy. Tyto reakce byly sledovány pomocí Ramanovy spektroskopie v roztocích a byly pozorovány odpovídající spektrální změny v závislosti na přídavku kyseliny. Dále byly plně charakterizovány dva nové produkty reakcí 3-amino-1,2,4-triazinu s kyselinou malonovou. Obě sloučeniny – tj. malonát produktu vzniklého adicí vody a produkt adice kyseliny malonové – krystalizují v necentrosymetrickém uspořádání.

Pro molekulu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu byla potvrzena stabilita vzhledem k adici vody, nicméně byly pozorovány jiné perspektivní reakce. S kyselinou malonovou dochází k obdobné reakci jako u 3-amino-1,2,4-triazinu a dále dochází v kyselém prostředí k tvorbě dimerních kationtů, která je umožněna zvýšenou reaktivitou methylové skupiny v poloze 5. Celkově bylo připraveno 5 solí a aduktů obsahujících nenabitou molekulu nebo monomerní kationt, jeden produkt adice kyseliny malonové a 9 solí obsahujících dimerní kationt. Dvě z dimerních solí krystalizují v necentrosymetrickém uspořádání.

Materiály krystalizující v necentrosymetrickém uspořádání byly dále studovány z hlediska jejich optických vlastností. Pro 5 materiálů bylo možné stanovit relativní účinnost SHG v porovnání s KDP na práškových vzorcích. Čtyři materiály vykazují účinnost SHG v řádu desítek procent KDP u tří z nich byl pozorován fázový synchronismus za daných podmínek. Dva z těchto materiálů, **HAMT-MAL**, **ADMTd-SO<sub>4</sub>** jsou tedy slibnými kandidáty pro další studium optických vlastností na objemových monokrystalech. Pro materiál  $(2AMP)_2(H_3BO_3)_3$  byly měřeny optické vlastnosti na objemových monokrystalech, nicméně jeho potenciální technické aplikace jsou značně omezeny nízkou odolností a snadnou štěpností získaných monokrystalů.

## Literatura

- [1]: New, G. H. C.: *Contemporary Physics* 52 (2011) 281.
- [2] Wu, B.C.; Tang, D.Y.; Ye, N.; Chen, C.T.: *Opt. Mater.* **5** (1996) 105.
- [3] Chen, C.T.; Wu, B.C.; Jiang, A.D.; You, G.M.; *Sci. Sin. Ser. B* **28** (1985) 235.
- [4] Chen, C.T.; Wu, Y.C.; Jiang, A.D.; Wu, B.C.; You, G.M.; Li, R.K.; Lin, S.J.: *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (1989) 616.
- [5] Boyd, G.D.; Nassau, K.; Miller, R.C.; Bond, W.L.; Savage, A.: *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964) 234.
- [6] Miller, R.C.: *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964) 17.
- [7] Bierlein, J.D.; Vanherzeele, H.: *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (1989) 622.
- [8] Gong, P.; Liang, F.; Kang, L.; Chen, X.; Qin, J.; Wu, Y.; Lin, Z.: *Coordination Chemistry Reviews* **380** (2019) 83.
- [9] Petrov, V.: *Progress in Quantum Electronics* **42** (2015) 1.
- [10] Ni, M.; Zhuo, S.: *Ann. Phys.* **527** (2015) 471.
- [11] Chirico, G. Cannone, F. Baldini, G. Diaspro, A.: *Biophys. J.* **84** (2003) 588.
- [12] Roullier, V.; Clarke, S.; You, C.; Pinaud, F.; Gouzer, G. G.; Schaible, D.; Marchi- Artzner, V.; Pehler, J.; Dahan, M.: *Nano Lett.* **9** (2009) 1228.
- [13] Chen, L.-C.; Lloyd, W. R.; Kuo, S.; Kim, H. M.; Marcelo, C. L.; Feinberg, S. E.; Mycek, M.-A.: *Biomaterials* **35**, (2014) 6667.
- [14] Staedler, D.; Magouroux, T.; Hadji, R.; Joulaud, C.; Extermann, J.; Schwungi, S.; Passemard, S.; Kasparian, C.; Clarke, G.; Germann, M.; Le Dantec, R.; Mugnier, Y.; Rytz, D.; Ciepielewski, D.; Galez, C.; Gerber-Lemaire, S.; Juillerat-Jeanneret, L.; Bonacina, L.; Wolf, J. P.: *ACS Nano* **6** (2012) 2542.
- [15] Mostaçõ-Guidolin, L.; Rosin, N. L.; Hackett, T.-L.: *Int. J. Mol. Sci.* **18** (2017) 1772.
- [16] Prylepa, A.; Reitböck, C.; Cobet, M.; Jesacher, A.; Jin, X.; Adelung, R.; Schatzl-Linder, M.; Luckeneder, G.; Stellnberger, K.-H.; Steck, T.; Faderl, J.; Stehrer, T.; Stifter, D.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (2018) 043001.
- [17] Polli, D.; Kumar, V.; Valensise, C. M.; Marangoni, M.; Cerullo, G.: *Laser Photonics Rev.* **12** (2018) 1800020
- [18] Vermeulen, N.; Debaes, C.; Thienpont, H.: *Laser Photonics Rev.* **4** (2010) 656.
- [19] Kaminskii, A. A.; Rhee, H.; Eichler, H. J.; Lux, O.; Němec, I.; Yoneda, H.; Shirakawa, A.; Becker, P.; Bohatý, L.: *Ann. Phys.* **529** (2017) 1600295.
- [20] Bohatý, L.; Becker, P.; Haussuhl, E.; Němec, I.; Lux, O.; Eichler, H. J.; Yoneda, H.; Shirakawa, A.; Kaminskii, A. A.: *Z. Kristallogr.* **230** (2015) 639.
- [21] Hanack, M.; Schneider, T.; Barthel, M.; Shirk, J. S.; Flom, S. R.; Pong, R. G. S.: *Coordination Chemistry Reviews* **219 – 221** (2001) 235.

- [22] Siva, V.; Bahadur, S. A.; Shameem, A.; Athimoolam, S.; Lakshmi, K. U.; Vinitha, G.: *J. Mol. Struct.* **1191** (2019) 110.
- [23] Bhuvaneswari, R.; Vinitha, G.; Murugesan, K. S.: *Applied Physics A* **125** (2019) 385.
- [24] Hege, C. S.; Muller, O.; Merlat, L.: *J. Appl. Polym. Sci.* **136** (2019) 47150
- [25] Feria-Reyes, E.; Torres-Torres, C.; Martínez-Gutiérrez, H.; Morales-Bonilla, S.; Torres-Martínez, R.; Trejo-Valdezand, M.; Urriolagoitia-Calderón, G.: *Journal of Modern Optics* **60** (2013) 1321.
- [26] Bosshard, Ch.; Sutter, K.; Prêtre, Ph.; Hulliger, J.; Flörsheimer, M.; Kaatz, P.; Günter, P.: *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach Science Publishers SA, Basel, 1995.
- [27] Kurtz, S. K.; Perry, T. T.: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798.
- [28] Clays, K.; Persoons, A.: *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2980.
- [29] Oudar, J. L.; Chemla, D. S.; Batifol E.: *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 1626.
- [30] Morrison, I. D.; Denning, R.G.; Laidlaw, W.M.; Stammers, M.A.: *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 1445.
- [31] Noordman, O.F.J.; van Hulst, N.F.: *Chem. Phys. Lett.* **253** (1996) 145.
- [32] Campo, J.; Desmet, F.; Wenseleers, W.; Goovaerts, E.: *Opt. Express* **17** (2009) 4587.
- [33] Maker, P. D.; Terhune, R. W.; Nisenoff, M.; Savage, C. M.: *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 21.
- [34] Gehr, R. J.; Smith, A. V.: *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **15** (1998) 2298.
- [35] Levine, B. F.; Bethea, C. G.; Thurmond, C. D.; Lynch, R. T.; Bernstein, J. L.: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 2523.
- [36] Sutter, K.; Bosshard, Ch.; Ehrensperger, M.; Günter, P.; Twieg, R. J.: *IEEE J. Quantum Electron.* **24** (1988) 2362.
- [37] Bosshard, Ch.; Sutter, K.; Schlessler, R.; Günter, P.: *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (1993) 867.
- [38] Zyss, J.; Chemla, D. S.; Nicoud, J. F.: *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4800.
- [39] Bosshard, Ch.; Sutter, K.; Günter, P.; Chapuis, G.: *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (1989) 721.
- [40] Meera, M.R.; Joselin Beaula, T.; Rayar, S.L. Bena Jothy, V.: *J. Mol. Struct.* **1144** (2017) 457.
- [41] Chinnappan, C. P.; Selvaraj, A.; Stalin, J. P.; Devarajan, P. A.: *Optik* **126** (2015) 5517.
- [42] Kaminskii, A. A.; Becker, P.; Rhee, H.; Lux, O.; Kaltenbach, A.; Eichler, H. J.; Shirakawa, A.; Yoneda, H.; Němec, I.; Fridrichová, M.; Bohatý L.: *Phys. Status Solidi B* **250** (2013) 1837.
- [43] Matulková, I.; Cihelka, J.; Pojarová, M.; Fejfarová K.; Dušek, M.; Vaněk, P.; Kroupa, J.; Krupková, R.; Fábry, J.; Němec, I.: *CrystEngComm* **14** (2012) 4625.
- [44] Matulková, I.; Císařová, I.; Němec, P.; Kroupa, J.; Vaněk, P.; Tesařová, N.; Němec, I.: *J. Mol. Struct.* **1044** (2013) 239.

- [45] Matulková, I.; Němec, I.; Teubner, K.; Němec, P.; Mička, Z.: *J. Mol. Struct.* **873** (2008) 46.
- [46] Medishetty, R.; Zaręba, J. K.; Mayer, D.; Samoć, M.; Fischer, R. A.: *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 4976.
- [47] Huijts, R. A.; Hesselink, G. L. J.: *Chem. Phys. Letters* **156** (1989) 209.
- [48] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **34** (1995) 2311.
- [49] W. Steed, J. W.; Atwood, J. L.: *Supramolecular Chemistry, 2nd Edition*, Wiley, Chichester, 2009.
- [50] Holý, P.: *Supramolekulární chemie 1*, ÚOCHB AVČR, Praha 2004.
- [51] Etter, M. C.: *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4601.
- [52] Etter, M. C.; Macdonald, J. C.; Bernstein, J.: *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256.
- [53] Dos Santos, L. R. H.; Macchi, P.: *Crystals* **6** (2016) 43.
- [54] Whittaker, N.: *J. Chem. Soc.* **0** (1951) 1565.
- [55] Albert, A.: *Advances in Heterocyclic Chemistry* **20** (1976) 117.
- [56] Basová, M.: *Nepublikované výsledky*.
- [57] Suzuki, T.; Okazaki, M.; Mitsuhashi, K.: *Journal of Heterocyclic Chemistry* **23** (1986) 935.
- [58] Scheinbeim, J.; Schempp, E.: *Acta Cryst.* **B32** (1976) 607.
- [59] Furberg, S.; Grøgaard, J.: *Acta Chemica Scandinavica* **A34** (1980) 695.
- [60] Elboulali, A.; Akriche, S. T.; Al-Deyab, S. S.; Rzaigui, M.: *Acta Cryst.* **E67** (2011) o1013.
- [61] Marouani, H.; Al-Deyab, S. S.; Rzaigui, M.: *Acta Cryst.* **E67** (2011) o970.
- [62] Cheng, X.-L.; Gao, S.; Ng, S. W.: *Acta Cryst.* **E66** (2010) o127.
- [63] Daszkiewicz, M.: *Struct. Chem.* **23** (2012) 307.
- [64] Czupiński, O.; Wojtaś, M.; Ciunik, Z.; Jakubas, R.: *Solid State Sciences* **8** (2006) 86.
- [65] Eshtiagh-Hosseini, H.; Yousefi, Z.; Mirzaei, M.: *Acta Cryst.* **E65** (2009) o2816.
- [66] Odiase, I.; Nicholson, C. E.; Ahmad, R.; Cooper, J.; Yufit, D. S.; Cooper, S. J.: *Acta Cryst.* **C71** (2015) 276.
- [67] Etter, M. C.; Adsmond, D. A.; Britton, D.: *Acta Cryst.* **C46** (1990) 933.
- [68] Etter, M. C.; Adsmond, D. A.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **8** (1990) 589.
- [69] Němec, P.; Pásztor, F.; Brajer, M.; Němec, I.: *Optics Communications* **388** (2017) 21.
- [70] Bosca, L. R.: *Semestrální práce*, Přírodovědecká fakulta UK, Praha (2010).
- [71] Votrubcová, I.: *Bakalářská práce*, Přírodovědecká fakulta UK, Praha (2010).

- [72] Mathauserová, J.: *Bakalářská práce*, Přírodovědecká fakulta UK, Praha (2011).
- [73] Mathauserová, J.: *Diplomová práce*, Přírodovědecká fakulta UK, Praha (2013).
- [74] Kloda, M.: *Bakalářská práce*, Přírodovědecká fakulta UK, Praha (2012).
- [75] Robinson, S. J.; Petzer, J. P.; Terre'Blanche, G.; Petzer, A.; van der Walt, M. M.; Bergh, J. J.; Lourens, A. C. U.: *European Journal of Medicinal Chemistry* **104** (2015) 177.
- [76] Del Bello, F.; Farande, A.; Giannella, M.; Piergentili, A.; Quaglia, W.; Tiziana Benicchi, T.; Cappelli, F.; Nencini, A.; Salerno, M.; Thomas, R. J.; Travagli, M.; Varrone, M.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **23** (2015) 5725.
- [77] Mo, C.; Zhang, Z.; Guise, C. P.; Li, X.; Luo, J.; Tu, Z.; Xu, Y.; Patterson, A. V.; Smaill, J. B.; Ren, X.; Lu, X.; Ding, K.: *ACS Med. Chem. Lett.* **8** (2017) 543.
- [78] Roatsch, M.; Robaa, D.; Pippel, M.; Nettleship, J. E.; Reddivari, Y.; Bird, L. E.; Hoffmann, I.; Franz, H.; Owens, R. J.; Schüle, R.; Flaig, R.; Sippl, W.; Jung, M.: *Future Med. Chem.* **8** (2016) 1553.
- [79] Ahmad, M. J.; Hassan, S. F.; Nisa, R. U.; Ayub, K.; Nadeem, M. S.; Nazir, S.; Ansari, F. L.; Qureshi, N. A.; Rashid, U.: *Med. Chem. Res.* **25** (2016) 1877.
- [80] Onat, T. A.; Yiğit, D.; Nazır, H.; Güllü, M.; Dönmez, G.: *Int. J. Corros. Scale Inhib.* **5** (2016) 273.
- [81] Senthil, R. A.; Theerthagiri, J.; Madhavan, J.; Murugan, K.; Arunachalam, P.; Arof, A. K.: *Journal of Solid State Chemistry* **242** (2016) 199.
- [82] Hossain, A.; Dey, A.; Seth, S. K.; Ray, P. P.; Ballester, P.; Pritchard, R. G.; Ortega-Castro, J.; Frontera, A.; Mukhopadhyay, S.: *ACS Omega* **3** (2018) 9160.
- [83] Lu, H.; Bai, J.; Xu, J.; Yang, T.; Lin, X.; Li, J.; Ren, F.: *Tetrahedron* **71** (2015) 2610.
- [84] Vízcaíno-Milla, P.; Sansano, J. M.; Nájera, C.; Fiser, B.; Gómez-Bengoá, E.: *Synthesis* **47** (2015) 2199.
- [85] Matulková, I.; Císařová, I.; Němec, I.: CCDC 1411597: *Experimental Crystal Structure Determination* (2015) DOI: 10.5517/cc1jcwd5.
- [86] Molčanov, K.; Kojić-Prodić, B.: *CrystEngComm* **12** (2010) 925.
- [87] Xu, X.; Lu, P.; Wang, J.; Xu, F.; Liang, L.; Wang, C.; Niu, Y.; Xu, P.: *Chem. Biol. Drug Des.* **93** (2019) 926.
- [88] Xu, S.; An, B.; Li, Y.; Luo, X.; Li, X.; Jia, X.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **28** (2018) 1769.
- [89] Huang, S.; Li, R.; Connolly, P. J.; Xu, G.; Gaul, M. D.; Emanuel, S. L.; LaMontagne, K. R.; Greenberger, L. M.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **16** (2006) 6063.
- [90] Costi, R.; Di Santo, R.; Artico, M.; Massa, S.; Lavecchia, A.; Marceddu, T.; Sanna, L.; La Colla, P.; Marongiu, M. E.: *Antiviral Chemistry & Chemotherapy* **11** (2000) 117.
- [91] Gadhachanda, V. R.; Wu, B.; Wang, Z.; Kuhen, K. L.; Caldwell, J.; Zondler, H.; Walter, H.; Havenhand, M.; He, Y.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **17** (2007) 260.
- [92] A. Schlueter, J. A.; Funk, R. J.; Geiser, U.: *Acta Cryst.* **E62** (2006) o339.

- [93] Procházková, E.; Jansa, P.; Březinová, A.; Čechová, L.; Mertlíková-Kaiserová, H.; Holý, A.; Dračínský, M.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **22** (2012) 6405.
- [94] Heron, N. M.; Anderson, M.; Blowers, D. P.; Breed, J.; Eden, J. M.; Green, S.; Hill, G. B.; Johnson, T.; Jung, F. H.; McMiken, H. H. J.; Mortlock, A. A.; Pannifer, A. D.; Pauptit, R. A.; Pink, J.; Roberts, N. J.; Rowsell, S.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **16** (2006) 1320.
- [95] Okada, M.; Yoden, T.; Kawaminami, E.; Shimada, Y.; Kudoh, M.; Isomura, Y.: *Chem. Pharm. Bull.* **45** (1997) 1293.
- [96] Morley, A. D.; Kenny, P. W.; Burton, B.; Heald, R. A.; MacFaul, P. A.; Mullett, J.; Page, K.; Porres, S. S.; Rosenbrier Ribeiro, L.; Smith, P.; Ward, S.; Wilkinson, T. J.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **19** (2009) 1658.
- [97] Mittapalli, G. K.; Osornio, Y. M.; Guerrero, A.; Reddy, K. R.; Krishnamurthy, R.; Eschenmoser, A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 2478.
- [98] Procházková, E.; Jansa, P.; Dračínský, M.; Holý, A.; Mertlíková-Kaiserová, H.: *Free Radical Research* **46** (2012) 61.
- [99] Perpetuo, G. J.; Janczak, J.: *Acta Cryst.* **C58** (2002) o431.
- [100] Hwang, L. C.; Wu, R. R.; Jane, S. Y.; Lee, G. H.: *Analytical Sciences: X-Ray Structure Analysis Online* **19** (2003) x73.
- [101] Khan, S. A.; Obaid, A. Y.; Al-Harbi, L. M.; Arshad, M. N.; Şahin, O.; Ersanlı, C. C.; Abdel-Rehman, R. M.; Asiri, A. M.; Hursthouse, M. B.: *J. Mol. Struct.* **1096** (2015) 29.
- [102] Kloda, M.: *Diplomová práce*, Přírodovědecká fakulta UK, Praha (2014).
- [103] Wu, M.-H.; Qiu, Q.-M.; Gao, S.; Jin, Q.-H.; Zhang, C.-L.: *Acta Cryst.* **E68** (2012) o39.
- [104] Salah, S. B. H.; Mrad, M. L.; Ferretti, V.; Lefebvre, F.; Nasr, Ch. B.: *Acta Cryst.* **E69** (2013) 844.
- [105] Self, M. F.; Pennington, W. T.; Robinson, G. H.: *J. Coord. Chem.* **24** (1991) 69.
- [106] Shoukry, A. A.; Alghanmi, R. M.: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **138** (2015) 932.
- [107] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J.: *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- [108] Dennington, R. D.; Keith, T. A.; Millam, J. M.: *GaussView, 5.0.*; Shawnee Mission, KS, 2009.
- [109] Hiroshi, Y.; Akito, E.; Hiroatsu, M.: *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 477.



- [110] Sheldrick, G. M.: *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3.
- [111] Sheldrick, G. M.: *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3.
- [112] Spek, A. L.: *Acta Cryst.* **D65** (2009) 148.
- [113] Lautie, A.; Froment, F.; Novak, A.: *Spectroscopy Letters* **9(5)** (1976) 289.
- [114] Novak, A.: *Struct. Bonding* **18** (1973) 177.
- [115] Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed.; Wiley, Chichester, 2011.
- [116] Matulková, I.; Fridrichová, M.; Císařová, I.; Vaněk, P.; Uhlík, F.; Němec, I.: *J. Mol. Struct.* **1131** (2017) 294.
- [117] Němec, I.; Matulková, I.; Held, P.; Kroupa, J.; Němec, P.; Li, D.; Bohatý, L.; Becker, P.: *Optical Materials* **69** (2017) 420.
- [118] Fridrichová, M.; Němec, I.; Matulková, I.; Gyepes, R.; Borodavka, F.; Kroupa, J.; Hlinka, J.; Gregora, I.: *Vibrational Spectroscopy* **63** (2012) 485.
- [119] Socrates, G.: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, Chichester, 2001.
- [120] Matulková, I.; Němec, I.; Císařová, I.; Němec, P.; Vaněk, P.: *J. Mol. Struct.* **966** (2010) 23.
- [121] Krishnakumar, M.; Karthick, S.; Vinitha, G.; Thirupugalmani, K.; Babu, B.; Brahadeeswaran, S.: *Materials Lett.* **235** (2019) 35.
- [122] Krishnakumar, M.; Karthick, S.; Thirupugalmani, K.; Babu, B.; Vinitha, G.: *Optics and Laser Technology* **101** (2018) 91.
- [123] Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21 EZ, UK (fax: +44 1223 336 033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)), <https://www.ccdc.cam.ac.uk>
- [124] Li, S.-F.; Jiang, X.-M.; Fan, Y.-H.; Liu, B.-W.; Zenga, H.-Y.; Guo, G.-C.: *Chem. Sci.* **9** (2018) 5700.

## Seznam konferenčních příspěvků souvisejících s předkládanou prací:

**Kloda M.**, Císařová I., Janda P., Němec P., Němec I.: 3-amino-1,2,4-triazine – A promising starting material for preparation of a novel class of NLO-active compounds; *FMNS 2015*, Blagoevgrad, Bulharsko 10.–14. 6. 2015 (přednáška)

**Kloda M.**, Císařová I., Janda P., Němec P., Němec I.: Dusičnan 3-amino-5-methoxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia – nový slibný materiál pro generování druhé harmonické frekvence; *67. Zjazd Chemikov*, Horný Smokovec, Slovensko 7.–11. 9. 2015 (poster)

**Kloda M.**, Císařová I., Janda P., Němec P., Němec I.: Utilisation of addition reactions on 3-amino-1,2,4-triazine in preparation of novel NLO-active compounds; *PANCh 2016*, Kutná Hora, 19.–26.6. 2016 (přednáška)

**Kloda M.**, Císařová I., Janda P., Němec P., Němec I.: Vibrational spectroscopic and X-ray diffractive study of 3-amino-1,2,4-triazine – Reactivity and potential for NLO applications; *EUCMOS 2016*, Szeged, Maďarsko 30.7.–4.8. 2016 (poster)

**Kloda M.**, Císařová I., Němec I.: Nové molekulární materiály pro nelineární optiku – produkty reakcí 3-amino-1,2,4-triazinu s kyselinou malonovou; *68. Sjezd Chemiků*, Praha, 4.–7. 9. 2016 (poster)

**Kloda M.**, Císařová I., Němec I.: Reactivity of selected nitrogen-containing heterocycles with respect to their potential application in nonlinear optics; *FMNS 2017*, Blagoevgrad, Bulharsko 14.–18. 6. 2017 (přednáška)

**Kloda, M.**: Triazines as starting molecules for novel nonlinear optical materials; *25th Congress of SCTM*, Ohrid, Makedonie 19 – 23.9. 2018 (přednáška)

## Seznam příloh:

Příloha 1: Základní krystalografická data připravených sloučenin

Příloha 2: Interpretace vypočtených vibračních módů

Příloha 3: Výčty pásů ve vibračních spektrech připravených materiálů

Příloha 4: Korelační tabulky symetrie anorganických aniontů

Příložená publikace A: **Kloda, M.**; Matulková, I.; Císařová, I.; Becker, P.; Bohatý, L.; Němec, P.; Němec, I.: Cocrystals of 2-aminopyrimidine with boric acid – crystal engineering of a novel NLO active crystal, *Crystals* (2019), publikace v recenzním řízení

Příloha k příložené publikaci A

Příložená publikace B: **Kloda, M.**; Matulková, I.; Císařová, I.; Němec, I.: The crystal structure of 3-amino-(2,4-dioxopent-3-yl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazinium nitrate,  $C_8H_{13}N_5O_5$ , *Z. Kristallogr. NCS* **234** (2019) 461.

## Příloha 1: Základní krystalografická data připravených sloučenin

### Příloha 1.1: Krystalografická data sloučenin odvozených od 4-aminopyrimidinu

Kód	4AMP-Cl	(4AMP) <sub>2</sub> -Cl	4AMP-NO <sub>3</sub>
CCDC kód	1893525	1893528	1893527
Empirický vzorec	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Cl	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> OCl	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Molekulová hmotnost	131,57	244,69	158,13
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	5,1433(2)	7,685(1)	9,0159(3)
<i>b</i> (Å)	7,2066(3)	9,062(1)	9,1560(2)
<i>c</i> (Å)	8,5755(3)	9,332(2)	15,4558(4)
$\alpha$ (°)	72,321(1)	70,883(5)	90
$\beta$ (°)	79,796(1)	68,057(5)	90
$\gamma$ (°)	80,329(1)	79,791(6)	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	295,84(2)	568,4(2)	1275,87(6)
Z	2	2	8
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,477	1,430	1,646
Krystalografická soustava	triklinická	triklinická	ortorombická
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,532	0,327	0,141
F(000)	136	256	656
Velikost krystalu (mm)	0,59x0,47x0,29	1,67x0,46x0,05	0,24x0,20x0,20
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD	Bruker D8 VENTURE	Bruker APEX-II CCD
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,8	99,8	99,9
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-6 – 5, -9 – 9, -9 – 11	-9 – 9, -11 – 11, -12 – 12	-11 – 10, -11 – 9, -14 – 20
Rozsah $\theta$ (°)	2,52 – 27,50	2,38 – 27,54	2,64 – 27,49
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3667/1354 (0,0171)	10980/2613 (0,0371)	9036/1460 (0,0208)
Počet pozorovaných difrakcí	1278	2263	1201
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0272 <i>b</i> = 0,1344	<i>a</i> = 0,0373 <i>b</i> = 0,2586	<i>a</i> = 0,0454 <i>b</i> = 0,4346
Počet upřesňovaných parametrů	73	145	100
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0235; 0,0615	0,0324; 0,0825	0,0328; 0,0838
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0251; 0,0631	0,0411; 0,0868	0,0435; 0,0897
Hodnota <i>S</i>	1,068	1,050	1,050
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,306; -0,284	0,268; -0,271	0,258; -0,259
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	4AMP-SO <sub>4</sub>	4AMP-HSO <sub>4</sub>	4AMP-H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>
CCDC kód	1893529	1893526	1893530
Empirický vzorec	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P
Molekulová hmotnost	324,33	193,19	177,10
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	17,1726(7)	17,8494(9)	4,9422(3)
<i>b</i> (Å)	12,0750(5)	5,1602(2)	17,1119(9)
<i>c</i> (Å)	6,7327(4)	17,8281(9)	8,6894(4)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	97,819(2)	115,613(1)	92,452(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	1383,1(1)	1480,7(1)	734,19(7)
Z	4	8	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,558	1,733	1,602
Krystalografická soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C2</i> / <i>c</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,274	0,417	0,336
F(000)	680	800	368
Velikost krystalu (mm)	0,21x0,11x0,09	0,34x0,29x0,22	0,35x0,26x0,14
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,8	99,0	99,8
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-22 – 22, 0 – 15, 0 – 8	-22 – 22, -6 – 6, -23 – 23	-6 – 6, -20 – 22, -11 – 11
Rozsah $\theta$ (°)	2,39 – 27,56	2,53 – 27,55	2,38 – 27,50
Změřené difrakce/nezávislé (R <sub>int</sub> )	9893/3250 (0,0327)	23984/1697 (0,0266)	10991/1690 (0,0146)
Počet pozorovaných difrakcí	2980	1661	1605
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0489 <i>b</i> = 3,0388	<i>a</i> = 0,0406 <i>b</i> = 2,3686	<i>a</i> = 0,0290 <i>b</i> = 0,5633
Počet upřesňovaných parametrů	191	109	100
R, wR [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0521; 0,1209	0,0301; 0,0816	0,0289; 0,0756
R, wR (všechna data)	0,0616; 0,1261	0,0305; 0,0819	0,0305; 0,0764
Hodnota S	1,074	1,054	1,143
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	1,184; -0,392	0,399; -0,471	0,327; -0,381
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	4AMP-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> a	4AMP-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> b	4AMP-CIO <sub>4</sub>
CCDC kód	1893531	1893532	1893533
Empirický vzorec	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl
Molekulová hmotnost	193,10	193,10	195,57
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	7,9305(2)	8,4563(6)	5,2287(5)
<i>b</i> (Å)	20,3797(5)	12,3947(7)	8,8722(7)
<i>c</i> (Å)	4,7325(1)	7,4536(5)	9,2128(8)
$\alpha$ (°)	90	90	117,911(2)
$\beta$ (°)	90	103.350(2)	93,538(3)
$\gamma$ (°)	90	90	99,332(3)
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	764,87(3)	760.13(9)	368,00(6)
Z	4	4	2
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,677	1,687	1,765
Krystalografická soustava	ortorombická	monoklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,340	0,342	0,498
F(000)	400	400	200
Velikost krystalu (mm)	0,47x0,34x0,14	0,76x0,59x0,41	0,94x0,40x0,16
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD		
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,9	99,8	99,8
Rozsah h, k, l	-10 – 7, -26 – 25, -6 – 6	-10 – 10, -16 – 10, -9 – 8	-6 – 6, -11 – 11, -11 – 11
Rozsah $\theta$ (°)	2,00 – 27,50	2,48 – 27,48	2,53 – 27,50
Změřené difrakce/nezávislé (R <sub>int</sub> )	4600/1742 (0,0184)	6051/1733 (0,0138)	5837/1683 (0,0335)
Počet pozorovaných difrakcí	1712	1614	1577
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	a = 0,0434 b = 0,1055	a = 0,0429 b = 0,3639	a = 0,0379 b = 0,3188
Počet upřesňovaných parametrů	109	109	109
R, wR [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0227; 0,0686	0,0260; 0,0724	0,0355; 0,0922
R, wR (všechna data)	0,0232; 0,0690	0,0280; 0,0738	0,0376; 0,0943
Hodnota S	1,138	1,050	1,079
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,174; -0,243	0,319; -0,446	0,627; -0,575
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	<b>4AMP-OX·H<sub>2</sub>OX</b>	<b>4AMP-HMAL</b>
CCDC kód	1893516	1893514
Empirický vzorec	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molekulová hmotnost	370,29	199,17
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	3,5605(2)	5,9781(3)
<i>b</i> (Å)	19,6168(9)	6,8263(3)
<i>c</i> (Å)	10,8164(4)	11,5827(6)
$\alpha$ (°)	90	93,994(2)
$\beta$ (°)	94,476(2)	93,522(2)
$\gamma$ (°)	90	114,508(2)
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	753,17(6)	426,91(4)
Z	2	2
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,633	1,549
Krystalografická soustava	monoklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,139	0,129
F(000)	384	208
Velikost krystalu (mm)	0,25x0,15x0,12	0,40x0,40x0,38
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE	Bruker APEX-II CCD
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å	
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny	
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,8	99,9
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-4 – 4, -25 – 25, -12 – 14	-7 – 7, -8 – 8, -14 – 15
Rozsah $\theta$ (°)	2,16 – 27,49	1,77 – 27,49
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	9004/1730 (0,0173)	4300/1953 (0,0248)
Počet pozorovaných difrakcí	1543	1622
Korekce na absorpci	multi-scan	
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}P = (F_o^2 + 2F_c)/3$	
	<i>a</i> = 0,0428 <i>b</i> = 0,3335	<i>a</i> = 0,0476 <i>b</i> = 0,1379
Počet upřesňovaných parametrů	119	127
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0317; 0,0802	0,0351; 0,0899
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0365; 0,0834	0,0443; 0,0980
Hodnota <i>S</i>	1,055	1,039
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,480; -0,254	0,215; -0,276
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018	
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT	

Kód	4AMP-HSUC	4AMP-H <sub>2</sub> GLU
CCDC kód	1903224	1893515
Empirický vzorec	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molekulová hmotnost	213,20	227,22
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	8,0151(6)	5,4276(2)
<i>b</i> (Å)	6,4807(5)	8,9601(3)
<i>c</i> (Å)	18,053(2)	21,9017(7)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	98,892(3)	90
$\gamma$ (°)	90	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	926,5(1)	1065,12(6)
Z	4	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,528	1,417
Krystalografická soustava	monoklinická	ortorombická
Prostorová grupa	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,124	0,113
F(000)	448	480
Velikost krystalu (mm)	0,53x0,33x0,14	0,71x0,60x0,22
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE	Bruker APEX-II CCD
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å	
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny	
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,3	99,9
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 – 10, -8 – 8, -23 – 23	-6 – 7, -10 – 11, -27 – 28
Rozsah $\theta$ (°)	2,28 – 27,52	1,86 – 27,49
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7585/1072 (0,0172)	7046/2445 (0,0164)
Počet pozorovaných difrakcí	1018	2348
Korekce na absorpci	multi-scan	
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$	
	<i>a</i> = 0,0346 <i>b</i> = 0,6606	<i>a</i> = 0,0383 <i>b</i> = 0,2487
Počet upřesňovaných parametrů	96	145
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0302; 0,0801	0,0291; 0,0746
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0321; 0,0813	0,0307; 0,0757
Hodnota <i>S</i>	1,121	1,049
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,355; -0,214	0,164; -0,167
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018	
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT	

**Příloha 1.2: Krystalografická data sloučenin odvozených od 5-aminopyrimidinu**

Kód	<b>5AMP-H<sub>2</sub>SUC</b>
CCDC kód	1893513
Empirický vzorec	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molekulová hmotnost	213,20
Teplota měření (K)	150(2)
<i>a</i> (Å)	8,746(1)
<i>b</i> (Å)	5,2511(6)
<i>c</i> (Å)	10,1750(9)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	98,874(4)
<i>γ</i> (°)	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	461,72(9)
Z	2
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,533
Krystalografická soustava	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,125
F(000)	224
Velikost krystalu (mm)	0,42x0,29x0,17
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD MoK $\alpha$ 0,71073 Å
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	100,0
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 – 11, -6 – 6, -13 – 13
Rozsah $\theta$ (°)	2,03 – 27,52
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6964/2116 (0,0303)
Počet pozorovaných difrakcí	1858
Korekce na absorpci	multi-scan
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$
	<i>a</i> = 0,0501 <i>b</i> = 0,0109
Počet upřesňovaných parametrů	136
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0338; 0,0791
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0412; 0,0838
Hodnota <i>S</i>	1,071
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,177; -0,246
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT



**Příloha 1.3: Krystalografická data sloučenin odvozených od 3-amino-1,2,4-triazinu**

Kód	HAMT-MAL	AMT-MAL
CCDC kód	1893509	1893510
Empirický vzorec	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Molekulová hmotnost	332,30	200,16
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	23,580(2)	5,2815(7)
<i>b</i> (Å)	28,962(2)	20,896(3)
<i>c</i> (Å)	4,1429(3)	7,062(1)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	97,408(6)
$\gamma$ (°)	90	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	2829,3(3)	772,9(2)
Z	8	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,560	1,720
Krystalografická soustava	ortorombická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>Fdd2</i>	<i>Cc</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,132	0,146
F(000)	1392	416
Velikost krystalu (mm)	0,43x0,16x0,15	0,30x0,18x0,07
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD MoK $\alpha$ 0,71073 Å	
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny	
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	100,0	100,0
Rozsah h, k, l	-29 – 30, -26 – 37, -5 – 4	-7 – 7, -28 – 28, -9 – 9
Rozsah $\theta$ (°)	2,23 – 27,54	1,86 – 27,49
Změřené difrakce/nezávislé (R <sub>int</sub> )	6081/1551 (0,0215)	5545/2079 (0,0346)
Počet pozorovaných difrakcí	1445	1911
Korekce na absorpci	multi-scan	
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> )/3	
	a = 0,0357 b = 1,9899	a = 0,0463 b = 0,1224
Počet upřesňovaných parametrů	105	127
R, wR [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0290; 0,0679	0,0346; 0,0804
R, wR (všechna data)	0,0328; 0,0702	0,0398; 0,0838
Hodnota S	1,079	1,036
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,173; -0,204	0,259; -0,211
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018	
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT	

**Příloha 1.4: Krystalografická data sloučenin odvozených od 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu**

Kód	ADMT-Cl	ADMT-ClO <sub>4</sub>	ADMT-OX
CCDC kód	1893010	1893098	1893067
Empirický vzorec	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Cl	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Molekulová hmotnost	160,61	224,61	232,21
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	10,3653(2)	8,2358(7)	6,5895(2)
<i>b</i> (Å)	6,7098(2)	10,447(1)	11,3355(4)
<i>c</i> (Å)	10,8431(2)	11,067(1)	14,7496(5)
$\alpha$ (°)	90	90	100,928(2)
$\beta$ (°)	100.008(1)	108.981(4)	93,486(2)
$\gamma$ (°)	90	90	106,283(1)
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	742,65(3)	900,5(2)	1030,74(6)
<i>Z</i>	4	4	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,436	1,657	1,496
Krystalografická soustava	monoklinická	monoklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,441	0,422	1,106
F(000)	336	464	488
Velikost krystalu (mm)	0,61x0,46x0,34	0,54x0,31x0,18	0,24x0,09x0,08
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD		Bruker D8 VENTURE
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å		CuK $\alpha$ 1,54178 Å
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,9	99,8	99,9
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 – 13, -8 – 8, -14 – 8	-10 – 6, -12 – 12, -12 – 13	-8 – 8, -12 – 13, -18 – 18
Rozsah $\theta$ (°)	2,51 – 27,49	2,71 – 25,99	3,07 – 72,30
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5475/1705 (0,0161)	4761/1758 (0,0388)	23269/4043 (0,0303)
Počet pozorovaných difrakcí	1576	1407	3059
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0376 <i>b</i> = 0,2481	<i>a</i> = 0,0538 <i>b</i> = 0,7078	<i>a</i> = 0,0592 <i>b</i> = 0,4510
Počet upřesňovaných parametrů	93	129	293
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0257; 0,0693	0,0413; 0,1018	0,0469; 0,1176
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0276; 0,0711	0,0560; 0,1086	0,0665; 0,1299
Hodnota <i>S</i>	1,058	1,053	1,036
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,384; -0,249	0,469; -0,512	0,206; -0,237
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	ADMT-MAL	ADMT-H <sub>2</sub> SUC	ADMT-H <sub>2</sub> GLU
CCDC kód	1893109	1893101	1893102
Empirický vzorec	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Molekulová hmotnost	246,23	402,43	274,28
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	6,240(2)	13,0318(9)	23,2851(8)
<i>b</i> (Å)	8,949(2)	6,7170(4)	7,0231(2)
<i>c</i> (Å)	9,722(3)	12,3127(9)	19,8651(8)
$\alpha$ (°)	90,20(1)	90	90
$\beta$ (°)	104,60(1)	111,200(2)	124,852(1)
$\gamma$ (°)	94,31(1)	90	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	523,8(2)	1004,9(1)	2665,9(2)
Z	2	2	8
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,561	1,330	1,367
Krystalografická soustava	triklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,130	0,105	0,110
F(000)	260	428	1168
Velikost krystalu (mm)	0,45x0,30x0,14	0,61x0,58x0,32	0,55x0,53x0,40
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,7	99,9	99,5
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 – 7, -10 – 10, 0 – 11	-16 – 16, -8 – 8, -15 – 15	-29 – 30, -8 – 5, -19 – 25
Rozsah $\theta$ (°)	2,17 – 26,11	1,77 – 27,49	2,13 – 27,49
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	1989/1989 (0,0362)	7507/1255 (0,0147)	5356/3025 (0,0250)
Počet pozorovaných difrakcí	1625	1082	2545
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0687 <i>b</i> = 0,1721	<i>a</i> = 0,0615 <i>b</i> = 0,5856	<i>a</i> = 0,0529 <i>b</i> = 0,9074
Počet upřesňovaných parametrů	157	87	174
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0463; 0,1148	0,0407; 0,1107	0,0349; 0,0953
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0610; 0,1240	0,0465; 0,1173	0,0421; 0,1000
Hodnota <i>S</i>	1,053	1,072	1,071
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,386; -0,358	0,305; -0,232	0,336; -0,215
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	ADMTd-Cl	ADMTd-NO <sub>3</sub>	ADMTd(2+)-NO <sub>3</sub>
CCDC kód	1893113	1893069	1893112
Empirický vzorec	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub>
Molekulová hmotnost	623,58	311,32	374,34
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	32,131(1)	8,9724(6)	14,5877(9)
<i>b</i> (Å)	7,4142(2)	7,3231(5)	7,1367(4)
<i>c</i> (Å)	14,0533(5)	21,7651(16)	16,077(1)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	115,274(1)	96,653(3)	107,298(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	3027,4(2)	1420,5(2)	1598,0(2)
Z	4	4	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,368	1,456	1,556
Krystalografická soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,267	0,113	0,129
F(000)	1320	656	784
Velikost krystalu (mm)	0,51x0,47x0,15	0,52x0,17x0,07	0,54x0,24x0,07
Difraktometr a záření	Bruker APEX-II CCD		Bruker D8 VENTURE
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	100,0	100,0	99,8
Rozsah h, k, l	-41 – 41, -9 – 9, -18 – 18	-11 – 11, -6 – 9, -28 – 28	-18 – 18, -9 – 9, -20 – 20
Rozsah $\theta$ (°)	2,80 – 27,50	1,88 – 27,51	2,65 – 27,54
Změřené difrakce/nezávislé (R <sub>int</sub> )	13673/3484 (0,0165)	11599/3258 (0,0321)	18427/3664 (0,0372)
Počet pozorovaných difrakcí	2983	2540	2900
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	a = 0,0479 b = 3,9838	a = 0,0586 b = 0,3470	a = 0,0539 b = 0,9035
Počet upřesňovaných parametrů	198	202	238
R, wR [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0373; 0,0966	0,0419; 0,1096	0,0442; 0,1072
R, wR (všechna data)	0,0463; 0,1062	0,0557; 0,1173	0,0610; 0,1154
Hodnota S	1,048	1,058	1,031
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,469; -0,449	0,326; -0,276	0,328; -0,303
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	ADMTd-HSO <sub>4</sub>	ADMTd-SO <sub>4</sub>	ADMTd-H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>
CCDC kód	1893108	1893107	1893070
Empirický vzorec	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> P
Molekulová hmotnost	444,46	382,41	330,30
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	9,5098(5)	6,6361(4)	7,1472(1)
<i>b</i> (Å)	26,940(1)	8,1077(5)	15,2225(3)
<i>c</i> (Å)	7,2930(4)	15,513(1)	14,2040(3)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	91,370(2)	92,513(2)	96,545(1)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	1867,9(2)	833,85(9)	1535,30(5)
Z	4	2	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,580	1,523	1,429
Krystalografická soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pn</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,344	0,243	0,206
F(000)	928	404	696
Velikost krystalu (mm)	0,33x0,17x0,14	0,60x0,23x0,19	0,59x0,24x0,07
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE	Bruker APEX-II CCD	
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,9	100,0	100,0
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 – 12, -35 – 34, -9 – 8	-8 – 8, -10 – 7, -20 – 20	-8 – 10, -21 – 21, -19 – 19
Rozsah $\theta$ (°)	2,27 – 27,53	2,51 – 27,50	1,97 – 30,02
Změřené difrakce/nezávislé (R <sub>int</sub> )	43791/4304 (0,0117)	6703/3741 (0,0466)	32295/4475 (0,0219)
Počet pozorovaných difrakcí	3931	3403	3799
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0379 <i>b</i> = 1,2638	<i>a</i> = 0,0416 <i>b</i> = 0,1694	<i>a</i> = 0,0530 <i>b</i> = 0,4375
Počet upřesňovaných parametrů	256	229	202
R, wR [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0290; 0,0777	0,0369; 0,0856	0,0340; 0,0917
R, wR (všechna data)	0,0325; 0,0800	0,0424; 0,0895	0,0422; 0,0981
Hodnota S	1,080	1,042	1,058
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,337; -0,527	0,346; -0,273	0,394; -0,295
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

Kód	ADMTd-ClO <sub>4</sub>	ADMTd-ADMT-ClO <sub>4</sub>	ADMTd-OX
CCDC kód	1893099	1893100	1893067
Empirický vzorec	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Cl	C <sub>35</sub> H <sub>60,44</sub> N <sub>28</sub> O <sub>9,22</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Molekulová hmotnost	348,76	1091,97	338,34
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	9,3817(9)	12,3112(6)	13,9581(4)
<i>b</i> (Å)	11,680(1)	13,7815(6)	7,4343(3)
<i>c</i> (Å)	13,729(1)	15,1455(7)	14,6636(6)
$\alpha$ (°)	90,396(3)	95,561(2)	90
$\beta$ (°)	90,053(3)	97,474(2)	90
$\gamma$ (°)	91,992(3)	97,568(2)	90
Objem buňky (Å <sup>3</sup> )	1503,4(2)	2508,6(2)	1521.6(1)
Z	4	2	4
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,541	1,446	1,477
Krystalografická soustava	triklinická	triklinická	ortorombická
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,290	0,211	0,115
F(000)	728	1148	712
Velikost krystalu (mm)	0,19x0,10x0,08	1,25x0,26x0,14	0,46x0,44x0,19
Difraktometr a záření	Bruker D8 VENTURE		Bruker APEX-II CCD
	MoK $\alpha$ 0,71073 Å		
Skenovací technika	$\omega$ a $\phi$ skeny		
Pokrytí nezávislých difrakcí (%)	99,7	99,9	100,0
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 – 12, -15 – 15, -17 – 17	-16 – 15, -17 – 17, -19 – 19	-18 – 17, -9 – 9, -19 – 18
Rozsah $\theta$ (°)	2,17 – 27,51	2,32 – 27,53	2,78 – 27,50
Změřené difrakce/nezávislé ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	54490/6900 (0,0451)	91831/11525 (0,0178)	12939/3371 (0,0220)
Počet pozorovaných difrakcí	5449	9903	3188
Korekce na absorpci	multi-scan		
Minimalizovaná funkce	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Váhové schéma	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$		
	<i>a</i> = 0,0688 <i>b</i> = 4,7056	<i>a</i> = 0,0495 <i>b</i> = 1,3520	<i>a</i> = 0,0364 <i>b</i> = 0,2468
Počet upřesňovaných parametrů	459	689	220
<i>R</i> , <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0702; 0,1913	0,0367; 0,0948	0,0287; 0,0675
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)	0,0874; 0,2000	0,0454; 0,1002	0,0313; 0,0690
Hodnota <i>S</i>	1,112	1,040	1,050
Maximum a minimum mapy $\Delta\rho$	0,601; -0,633	0,323; -0,519	0,160; -0,195
Zdroj atomových rozptylových faktorů	SHELXL2018		
Použité programy	SHELXL2018, Bruker Instrument Service, SAINT		

## Příloha 2: Interpretace vypočtených vibračních módů

### Příloha 2.1: Vibrační módy molekuly 4-aminopyrimidinu (B3LYP/6-311+G(d,p))

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
194	A	0/0	γ RG
309	A	52/1	ω NH <sub>2</sub>
383	A	0/0	γ RG
394	A	1/1	δ C–NH <sub>2</sub>
473	A	8/0	τ NH <sub>2</sub>
560	A	1/2	δ RG
566	A	1/2	δ RG
693	A	1/3	δ RG
788	A	1/0	γ RG
830	A	7/0	γ CH, γ RG
883	A	3/13	ν RG, δ RG, ν C–NH <sub>2</sub>
979	A	0/0	γ CH, γ RG
1001	A	4/9	ν RG, δ RG, ρ HN <sub>2</sub>
1015	A	0/0	γ CH, γ RG
1049	A	1/0	ρ HN <sub>2</sub> , ν RG
1092	A	0/4	δ CH, ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1202	A	1/3	δ CH, ν RG
1273	A	5/6	ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1359	A	0/1	ν C–NH <sub>2</sub> , δ CH, ν RG, δ RG
1365	A	7/3	δ CH, ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , ρ HN <sub>2</sub>
1428	A	16/2	δ CH, ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , ρ HN <sub>2</sub>
1508	A	14/3	δ CH, ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , δ HN <sub>2</sub>
1595	A	19/3	ν RG, δ C–NH <sub>2</sub> , δ CH, δ RG
1619	A	14/3	δ NH <sub>2</sub> , ν RG, δ CH, δ RG
1649	A	100/7	δ NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub> , ν RG, δ CH
3151	A	4/56	ν CH, δ RG
3159	A	4/63	ν CH, δ RG
3184	A	2/84	ν CH, δ RG
3596	A	13/100	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub>
3720	A	9/29	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> , δ C–NH <sub>2</sub>

Poznámka: Použité zkratky a symboly: RG – vibrace kruhu, ν – valenční vibrace, δ – rovinná deformační vibrace, γ – mimorovinná deformační vibrace, τ – torzní vibrace, ω – „wagging“, ρ – „rocking“

**Příloha 2.2: Vibrační módy kationtu 4-aminopyrimidinia (B3LYP/6-311+G(d,p))**

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Korigovaný vlnočet	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
163	164	A	2/0	γ RG
409	410	A	1/1	δ C–NH <sub>2</sub>
413	414	A	0/0	γ RG
496	496	A	10/0	γ RG, γ NH <sub>2</sub>
516	516	A	25/0	ω NH <sub>2</sub>
560	560	A	0/5	δ RG
610	609	A	2/0	τ NH <sub>2</sub> , ν RG
662	661	A	0/3	δ RG
705	703	A	18/0	γ NH
767	764	A	0/0	γ RG
848	844	A	4/0	γ CH, γ RG
879	874	A	0/20	ν RG, δ RG, ν C–NH <sub>2</sub>
980	973	A	0/0	γ CH, γ RG
992	985	A	0/0	γ CH, γ RG
998	990	A	2/4	δ RG, ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1035	1027	A	2/0	ρ NH <sub>2</sub> , δ RG, ν RG
1065	1056	A	1/9	δ RG, ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1169	1157	A	1/3	δ CH, δ RG, ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1247	1233	A	3/3	δ CH, ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1348	1330	A	1/2	δ CH, ν RG, ρ NH <sub>2</sub> , δ C–NH <sub>2</sub>
1415	1395	A	0/1	δ CH, ν RG, δ NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub>
1423	1402	A	4/1	δ CH, ν RG
1530	1505	A	11/10	ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , δ CH, δ NH <sub>2</sub>
1554	1528	A	12/6	ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , δ CH, δ NH <sub>2</sub>
1619	1590	A	16/7	ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , δ NH, δ NH <sub>2</sub>
1672	1641	A	10/2	δ NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub> , ν RG
1700	1668	A	100/10	ν RG, δ NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub> , δ CH
3198	3059	A	1/64	ν CH, δ RG
3213	3073	A	0/39	ν CH, δ RG
3230	3088	A	1/76	ν CH, ν RG
3564	3388	A	48/63	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , ν NH
3580	3402	A	19/100	ν NH, δ RG, ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>
3690	3500	A	17/31	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> , δ C–NH <sub>2</sub>



**Příloha 2.3: Vibrační módy molekuly 5-aminopyrimidinu (B3LYP/6-311+G(d,p))**

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Korigovaný vlnočet	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
205	206	A	1/1	γ RG
279	280	A	8/0	τ NH <sub>2</sub>
364	365	A	0/1	δ C–NH <sub>2</sub>
427	428	A	0/0	γ RG
483	483	A	59/1	ω NH <sub>2</sub> , γ RG
538	538	A	100/1	ω NH <sub>2</sub> , γ RG
584	584	A	4/4	δ RG, ω NH <sub>2</sub>
641	640	A	6/2	δ RG
740	738	A	13/0	γ RG, γ CH
852	848	A	1/9	ν RG, ν C–NH <sub>2</sub>
889	884	A	9/1	γ CH, γ RG
947	941	A	0/0	γ CH, γ RG
969	962	A	0/0	γ CH, γ RG
1045	1036	A	0/8	δ RG, ν RG
1082	1072	A	1/0	ρ NH <sub>2</sub> , ν RG
1145	1134	A	0/17	ν RG, δ RG, ν C–NH <sub>2</sub>
1222	1208	A	16/1	δ CH, ν RG
1244	1230	A	3/4	ν RG, ρ NH <sub>2</sub> , δ CH
1320	1303	A	41/4	ν C–NH <sub>2</sub> , δ CH, δ RG
1379	1360	A	0/0	δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
1463	1441	A	68/3	ν C–NH <sub>2</sub> , ν RG, δ CH, δ RG
1481	1458	A	1/3	δ CH, ν RG, ρ NH <sub>2</sub>
1593	1565	A	24/0	ν RG, δ CH, ρ NH <sub>2</sub>
1616	1587	A	6/20	ν RG, δ CH, δ NH <sub>2</sub>
1663	1632	A	51/9	δ NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub> , δ RG
3126	2994	A	11/33	ν CH, δ RG
3128	2996	A	18/76	ν CH, δ RG
3179	3042	A	6/63	ν CH, δ RG
3571	3394	A	15/100	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , ν C–NH <sub>2</sub>
3669	3481	A	12/30	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> , δ C–NH <sub>2</sub>

**Příloha 2.4: Vibrační módy kationtu 3-amino-5-hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazinia (B3LYP/6-311+G(d,p)), převzato z [102]**

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/Ra	Interpretace
98	A	1/2	$\gamma$ RG
137	A	4/0	$\gamma$ RG, $\tau$ C-OH
205	A	16/1	$\tau$ C-OH
300	A	4/1	$\gamma$ NH <sub>2</sub> , $\gamma$ NH
330	A	33/0	$\omega$ NH <sub>2</sub>
351	A	3/0	$\tau$ C-NH <sub>2</sub>
407	A	1/1	$\rho$ NH <sub>2</sub>
463	A	1/2	$\delta$ CNC, $\gamma$ NH, $\gamma$ NH <sub>2</sub>
547	A	3/1	$\gamma$ NH, $\gamma$ NH <sub>2</sub>
564	A	2/2	$\delta$ NCN, $\delta$ CCN
591	A	30/2	$\gamma$ NH
605	A	8/2	$\gamma$ NH, $\delta$ NNC, $\delta$ NCC
641	A	7/2	$\delta$ RG, $\gamma$ CH, $\gamma_s$ CNH
733	A	1/2	$\gamma_{as}$ CNH
825	A	7/12	$\nu$ NC, $\nu$ CC
897	A	1/0	$\gamma$ CH
922	A	1/1	$\nu$ RG, $\rho$ NH <sub>2</sub>
989	A	2/3	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NC, $\nu$ CC
1028	A	1/2	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG
1053	A	36/7	$\nu$ CO
1099	A	0/1	$\nu$ NN, $\rho$ NH <sub>2</sub>
1138	A	10/10	$\nu$ RG
1220	A	13/1	$\delta$ COH
1311	A	7/5	$\delta$ NH, $\gamma$ CH, $\nu$ NC
1325	A	0/9	$\delta$ CH
1383	A	3/3	$\delta$ CH, $\delta$ NH
1409	A	0/4	$\delta$ CH, $\delta$ NH, $\nu$ CC
1459	A	5/5	$\delta$ NH
1573	A	30/4	$\nu_{as}$ NCN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
1622	A	3/0	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1669	A	100/10	$\nu$ CN, $\delta$ NH <sub>2</sub>
1685	A	6/18	$\nu$ CN, $\delta$ NH
2961	A	1/67	$\nu$ CH
3058	A	1/83	$\nu$ CH
3407	A	32/62	$\nu_s$ NH <sub>2</sub>
3421	A	24/52	$\nu$ NH
3436	A	23/77	$\nu$ NH
3505	A	21/33	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>
3612	A	24/100	$\nu$ OH

**Příloha 2.5: Vibrační módy adičního produktu AMT-MAL (B3LYP/6-311+G(d,p))**

Vlnoččet (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
31	A	1/0	τ MAL-RG
57	A	1/1	τ C-COOH
79	A	1/1	τ C-COO, τ C-COOH
110	A	2/2	γ RG
138	A	1/2	δ MAL, γ RG
167	A	6/1	δ MAL, γ RG
213	A	6/1	γ RG, δ MAL
231	A	3/1	δ C-RG, γ CH, γ COO
284	A	0/1	γ RG, ρ COOH, ρ COO
356	A	2/1	γ NH, γ RG, δ MAL
398	A	1/1	τ NH <sub>2</sub> , δ C-NH <sub>2</sub> , γ NH, δ MAL
401	A	0/1	τ NH <sub>2</sub> , δ C-NH <sub>2</sub> , γ NH, δ MAL
440	A	8/0	γ NH, τ NH <sub>2</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
452	A	2/1	γ RG, τ NH <sub>2</sub> , γ NH, δ MAL
506	A	5/4	γ OH, γ COOH, γ RG, γ NH
528	A	24/0	τ NH <sub>2</sub> , γ NH, γ RG
549	A	3/1	δ RG, δ COOH
572	A	9/3	δ RG, γ NH, γ OH
609	A	9/1	γ OH, δ RG, ω NH <sub>2</sub>
637	A	51/4	γ OH, ω NH <sub>2</sub> , δ RG, ν CC
684	A	20/4	ω NH <sub>2</sub> , γ CN <sub>3</sub> , δ MAL
686	A	10/2	γ NH, δ COOH, ω NH <sub>2</sub> , γ RG
730	A	18/2	γ NH, ω NH <sub>2</sub> , δ RG, δ MAL
761	A	16/4	δ COO, δ COOH, ω NH <sub>2</sub> , γ NH
787	A	3/10	ν RG, ν C-NH <sub>2</sub> , δ MAL
808	A	47/1	ω NH <sub>2</sub> , γ CN <sub>3</sub> , ν NH, ν CH, δ MAL
821	A	33/1	γ COO, γ COOH, ν CC, γ CH, γ NH
883	A	5/2	γ CH, ν CC, ν RG, ω NH <sub>2</sub>
906	A	1/2	ν RG, γ CH, ν CC, δ COOH
932	A	6/2	γ CH, ν RG, δ MAL
953	A	4/2	ν RG, ν <sub>as</sub> CCC, δ NH <sub>2</sub>
1021	A	0/3	ν C-COOH, ν RG, δ MAL, δ NH <sub>2</sub>
1033	A	1/1	ν RG, ν CC, ν C-OH, δ NH <sub>2</sub>
1071	A	4/3	ν CC, ν RG, ν C-OH, δ MAL
1146	A	57/7	ν RG, ν C-OH, δ CH, δ NH <sub>2</sub>
1168	A	24/2	ν C-OH, δ CH, δ COH, ν RG, δ NH <sub>2</sub>
1173	A	4/2	ρ NH <sub>2</sub> , δ CH, ν RG
1192	A	10/3	δ CH, ν C-OH, δ COH, ν RG, δ HN <sub>2</sub>
1284	A	5/3	δ COH, δ CH
1305	A	40/3	ν <sub>s</sub> COO, δ CH, ν RG, δ NH <sub>2</sub>
1329	A	7/10	δ COH, δ CH, ν RG
1339	A	4/2	δ CH, δ NH, ν RG, δ MAL

**Příloha 2.5: Vibrační módy adičního produktu AMT-MAL - pokračování**

1355	A	3/6	$\delta$ CH, $\nu$ RG
1395	A	11/1	$\delta$ NH, $\nu$ C-NH <sub>2</sub> , $\delta$ RG, $\delta$ COOH
1406	A	18/1	$\nu$ CC, $\nu$ C-OH, $\delta$ CH, $\delta$ NH,
1491	A	6/3	$\delta$ NH, $\delta$ CH, $\nu$ RG
1597	A	12/1	$\nu$ CN <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ CH
1638	A	9/2	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH, $\nu$ CN <sub>3</sub>
1688	A	100/3	$\nu$ CN <sub>3</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1704	A	6/25	$\nu$ C=N, $\delta$ NH, $\delta$ CH
1713	A	73/5	$\nu_{as}$ COO, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ C=N
1784	A	79/14	$\nu$ C=O, $\nu$ CC, $\delta$ COH
3062	A	2/41	$\nu$ CH
3082	A	2/72	$\nu$ CH
3225	A	0/52	$\nu$ CH
3275	A	57/39	$\nu$ NH
3507	A	22/18	$\nu$ NH
3620	A	14/47	$\nu$ NH
3644	A	26/50	$\nu$ NH
3764	A	20/100	$\nu$ OH

Poznámka: zkratka MAL označuje vibrace části molekuly odvozené od kyseliny malonové.

**Příloha 2.6: Vibrační módy molekuly 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu**  
(B3LYP/6-311+G(d,p))

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Korigovaný vlnočet	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
95	96	A	2/0	γ RG
112	113	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
157	158	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
213	214	A	1/0	γ RG, τ CH <sub>3</sub>
287	288	A	0/0	δ C-CH <sub>3</sub> , δ RG
318	319	A	6/0	δ C-NH <sub>2</sub> , δ C-CH <sub>3</sub> , γ NH <sub>2</sub>
323	324	A	18/0	ω NH <sub>2</sub> , γ RG, γ C-CH <sub>3</sub>
330	331	A	50/1	ω NH <sub>2</sub> , γ C-CH <sub>3</sub>
450	451	A	1/0	τ NH <sub>2</sub> , γ RG
477	477	A	4/0	τ NH <sub>2</sub> , δ C-CH <sub>3</sub> , γ RG
509	509	A	1/0	τ NH <sub>2</sub> , δ C-NH <sub>2</sub> , δ C-CH <sub>3</sub>
520	520	A	0/3	δ RG, γ NH <sub>2</sub>
580	580	A	0/4	δ RG
636	635	A	2/0	γ RG, γ C-NH <sub>2</sub> , γ C-CH <sub>3</sub>
743	740	A	1/7	ν RG, δ RG, ρ NH <sub>2</sub>
788	785	A	0/0	ν C-NH <sub>2</sub> , ν C-CH <sub>3</sub> , δ RG, ρ CH <sub>3</sub>
806	802	A	3/0	γ CN <sub>3</sub> , γ RG
963	956	A	6/5	ν RG, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
1010	1002	A	2/1	ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub> , ν RG
1033	1025	A	4/1	ν RG, ν C-CH <sub>3</sub> , δ RG, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
1035	1027	A	1/0	ρ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1067	1058	A	0/0	ρ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1093	1083	A	3/1	ρ NH <sub>2</sub> , ν RG, ρ CH <sub>3</sub>
1164	1152	A	13/6	ν RG, ρ NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1206	1193	A	4/0	ν C-CH <sub>3</sub> , δ RG, δ CCH, ν C-NH <sub>2</sub>
1320	1303	A	2/5	ν RG, ν C-CH <sub>3</sub> , ν C-NH <sub>2</sub> , δ CCH
1398	1378	A	1/2	δ CH <sub>3</sub> , ν C-CH <sub>3</sub> , ν RG
1409	1389	A	6/1	δ CH <sub>3</sub> , ν C-CH <sub>3</sub> , ν RG, ν C-NH <sub>2</sub>
1426	1405	A	16/11	ν C-CH <sub>3</sub> , ν RG, δ CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
1458	1436	A	5/1	δ CH <sub>3</sub> , ν RG, ν C-CH <sub>3</sub> , ν C-NH <sub>2</sub>
1478	1455	A	0/5	δ CH <sub>3</sub>
1482	1459	A	7/6	δ CH <sub>3</sub> , ν RG
1488	1465	A	44/2	ν C-NH <sub>2</sub> , ν RG, δ CH <sub>3</sub> , δ NH <sub>2</sub>
1491	1468	A	5/2	δ CH <sub>3</sub>
1560	1534	A	19/3	ν RG, δ CH <sub>3</sub> , δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
1593	1565	A	19/15	ν RG, ν C-CH <sub>3</sub> , δ CH <sub>3</sub> , δ C-CH <sub>3</sub> , δ NH <sub>2</sub>
1633	1604	A	100/7	δ NH <sub>2</sub> , ν C-NH <sub>2</sub> , δ RG
3023	2900	A	6/96	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
3030	2907	A	3/100	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
3068	2941	A	5/40	ν CH <sub>3</sub>
3078	2950	A	2/28	ν CH <sub>3</sub>
3128	2996	A	2/30	ν CH <sub>3</sub>
3136	3003	A	2/27	ν CH <sub>3</sub>
3603	3423	A	21/89	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , ν C-NH <sub>2</sub>
3729	3535	A	14/23	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>

**Příloha 2.7: Vibrační módy kationtu 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinia**  
(B3LYP/6-311+G(d,p))

Vlnoččet (cm <sup>-1</sup> )	Korigovaný vlnoččet	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
78	79	A	0/0	γ RG
110	111	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
169	170	A	1/0	τ CH <sub>3</sub>
213	214	A	1/0	γ RG, τ CH <sub>3</sub>
296	297	A	0/0	δ C–CH <sub>3</sub>
323	324	A	0/0	γ RG
323	324	A	1/0	δ C–NH <sub>2</sub> , δ C–CH <sub>3</sub>
398	399	A	21/0	γ NH <sub>2</sub>
433	434	A	2/0	γ RG
494	494	A	0/1	δ C–NH <sub>2</sub> , δ C–CH <sub>3</sub>
504	504	A	0/2	δ RG
521	521	A	9/0	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
578	578	A	0/4	δ RG, ν C–CH <sub>3</sub>
623	622	A	0/0	γ RG, γ NH, ρ CH <sub>3</sub>
709	707	A	12/0	γ NH, γ RG
710	708	A	1/5	ν RG
769	766	A	0/0	γ CN <sub>3</sub> , γ RG
786	783	A	0/1	ν C–CH <sub>3</sub> , ν C–NH <sub>2</sub> , δ RG
967	960	A	3/4	ν RG, δ RG, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
998	990	A	2/0	ρ NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub> , ν RG
1025	1017	A	1/0	ρ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , γ RG
1039	1030	A	0/1	ν RG, δ RG, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
1060	1051	A	0/0	ρ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , γ RG
1094	1084	A	0/1	ρ NH <sub>2</sub> , ν RG, ρ CH <sub>3</sub> , ν C–CH <sub>3</sub>
1172	1160	A	5/6	ν RG, ρ CH <sub>3</sub>
1225	1211	A	1/3	ν C–CH <sub>3</sub> , ν RG, δ RG, ν C–NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1354	1336	A	0/3	ν RG, ν C–CH <sub>3</sub> , δ CH <sub>3</sub> , δ C–NH <sub>2</sub> , δ NH
1400	1380	A	18/22	ν RG, ν C–CH <sub>3</sub> , δ NH, δ CH <sub>3</sub> , ν C–NH <sub>2</sub>
1407	1387	A	2/2	δ CH <sub>3</sub> , ν RG
1423	1402	A	6/13	δ CH <sub>3</sub> , ν RG
1449	1427	A	2/1	δ CH <sub>3</sub> , ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , δ NH <sub>2</sub>
1462	1440	A	1/4	δ CH <sub>3</sub>
1469	1447	A	4/5	δ NH, ν RG, ν C–NH <sub>2</sub> , δ NH <sub>2</sub> , δ CH <sub>3</sub>
1478	1455	A	4/2	δ CH <sub>3</sub>
1479	1456	A	0/2	δ CH <sub>3</sub> , ν RG
1542	1517	A	2/2	ν RG, δ NH <sub>2</sub> , δ CH <sub>3</sub>
1629	1600	A	6/1	δ NH <sub>2</sub> , δ NH, ν RG
1646	1616	A	10/4	ν RG, ν C–CH <sub>3</sub> , δ NH, δ NH <sub>2</sub> , δ CH <sub>3</sub>
1691	1659	A	100/1	ν C–NH <sub>2</sub> , ν RG, δ NH <sub>2</sub> , δ NH
3033	2909	A	1/67	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
3042	2918	A	0/100	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
3082	2954	A	0/25	ν CH <sub>3</sub>
3097	2968	A	0/28	ν CH <sub>3</sub>
3150	3016	A	0/23	ν CH <sub>3</sub>
3160	3025	A	0/22	ν CH <sub>3</sub>
3555	3380	A	18/22	ν NH, ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , δ RG
3574	3397	A	33/72	ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> , ν NH, ν C–NH <sub>2</sub>
3693	3503	A	16/18	ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> , δ C–NH <sub>2</sub>

**Příloha 2.8: Vibrační módy adičního produktu ADMT-MAL (B3LYP/6-311+G(d,p))**

Vlnocet (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
59	A	0/0	τ COOH, γ RG
84	A	0/1	τ COO, γ RG
124	A	2/0	γ RG
158	A	0/0	γ RG, τ CH <sub>3</sub>
198	A	2/0	γ RG, τ CH <sub>3</sub> , γ MAL
216	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
227	A	5/0	τ CH <sub>3</sub> , δ CCC, γ MAL
256	A	1/0	δ CCH <sub>3</sub> , δ MAL
274	A	1/0	δ CCH <sub>3</sub> , δ MAL, γ NH <sub>2</sub>
303	A	7/0	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
328	A	2/1	δ CCH <sub>3</sub> , δ MAL
335	A	0/0	δ C-NH <sub>2</sub> , δ CCH <sub>3</sub> , γ RG
354	A	1/0	γ RG, γ NH <sub>2</sub>
381	A	1/2	ν MAL, γ RG, γ NH <sub>2</sub>
402	A	1/1	δ MAL
432	A	12/0	γ NH <sub>2</sub>
448	A	13/1	γ NH <sub>2</sub>
472	A	2/0	γ NH <sub>2</sub> , γ NH, δ RG
485	A	9/2	γ NH <sub>2</sub> , γ NH, δ RG
500	A	4/1	δ RG, γ NH <sub>2</sub> , γ NH
560	A	0/2	δ RG, δ MAL
628	A	0/1	γ RG, δ MAL
644	A	3/1	δ RG, δ MAL, γ MAL
663	A	2/2	δ RG
714	A	0/0	γ RG
746	A	1/0	γ RG, γ MAL
761	A	1/0	ν MAL, δ MAL, δ RG
779	A	4/0	δ RG, ν CC, δ MAL
822	A	0/1	δ RG, ν CC, γ MAL, ρ CH <sub>3</sub>
889	A	8/3	γ OH, γ NH, ν MAL, δ RG
907	A	9/0	γ OH, γ NH, ν MAL, ρ CH <sub>3</sub>
925	A	4/1	γ OH, γ NH, ν MAL, ρ CH <sub>3</sub>
942	A	5/1	ν RG, γ OH, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
957	A	1/1	ν CC, ν RG, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
971	A	0/1	ν RG, γ OH, ρ CH <sub>3</sub>
1017	A	1/1	γ OH, γ NH, ρ CH <sub>3</sub>
1056	A	3/0	γ OH, γ NH, ρ CH <sub>3</sub>
1064	A	4/2	ν RG, γ OH, γ NH, ρ CH <sub>3</sub>
1094	A	1/3	ν RG, ρ NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1111	A	0/6	ν RG, ν CC
1138	A	1/1	ν RG, ν CC, ρ CH <sub>3</sub> , δ CH
1144	A	4/1	ν RG, ρ NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1163	A	1/2	ν RG, δ RG, ν CC, ρ CH <sub>3</sub> , δ CH
1188	A	4/1	ν MAL, ν RG, ν CC, δ CH
1244	A	2/1	δ CH, ν MAL, ν RG
1285	A	4/1	ν RG, ν CC, δ CH, ν MAL

**Příloha 2.8: Vibrační módy adičního produktu ADMT-MAL - pokračování**

1306	A	16/2	$\nu$ MAL, $\nu$ RG, $\nu$ CC
1318	A	1/1	$\delta$ CH, $\nu$ CC, $\nu$ RG
1396	A	3/1	$\delta$ NH, $\delta$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG
1413	A	4/3	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH
1417	A	2/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH
1467	A	40/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH, $\delta$ OH
1475	A	1/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH
1488	A	2/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH, $\delta$ OH
1489	A	6/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH, $\delta$ OH
1496	A	8/3	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ OH
1502	A	19/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH, $\delta$ OH
1588	A	33/3	$\nu$ RG, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1652	A	11/1	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG
1698	A	9/14	$\nu$ RG, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ C–CH <sub>3</sub>
1707	A	74/1	$\nu$ RG, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH, $\delta$ C–CH <sub>3</sub>
1746	A	41/5	$\nu$ COO(H), $\delta$ MAL, $\nu$ RG, $\delta$ NH
1810	A	25/4	$\nu$ COO(H), $\delta$ MAL, $\nu$ RG, $\delta$ NH, $\delta$ OH
2759	A	100/23	$\nu$ NH
3041	A	0/6	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3044	A	2/100	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3105	A	1/12	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3116	A	1/20	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3127	A	11/5	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH, $\nu$ OH
3127	A	62/14	$\nu$ OH, $\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH
3131	A	6/25	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH, $\nu$ OH
3141	A	1/26	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3583	A	12/50	$\nu_s$ NH <sub>2</sub>
3653	A	10/41	$\nu$ NH
3693	A	8/20	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>



**Příloha 2.9: Vibrační módy dimerního monokationtu ADMTd(+) (B3LYP/6-311+G(d,p))**

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
22	A	0/1	τ CC
47	A	1/1	γ RG2
57	A	1/1	γ RG2
91	A	1/0	γ RG1
107	A	1/0	γ RG2
139	A	1/0	γ RG2, τ CH <sub>3</sub>
140	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
177	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
184	A	0/0	τ CH <sub>3</sub> , δ CCC
211	A	1/0	δ CCC, γ RG1
236	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
252	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
267	A	0/0	δ CCC, γ RG2, δ C-CH <sub>3</sub>
277	A	41/0	ω NH <sub>2</sub>
299	A	1/0	γ RG-CH <sub>2</sub>
322	A	0/0	δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
324	A	1/0	γ RG1, γ NH
338	A	6/0	γ NH, γ NH <sub>2</sub> , δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
353	A	6/0	γ NH, γ NH <sub>2</sub> , δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
370	A	43/0	ω NH <sub>2</sub>
373	A	5/0	γ NH <sub>2</sub> , γ RG2
434	A	3/0	γ RG2
449	A	1/0	γ NH <sub>2</sub> , γ NH, γ RG1
459	A	11/0	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
461	A	2/0	δ RG2, δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
485	A	3/0	δ RG2, γ NH <sub>2</sub> , γ NH
501	A	0/2	δ RG2, γ NH <sub>2</sub>
517	A	7/0	γ NH <sub>2</sub>
530	A	1/3	δ RG1, γ NH <sub>2</sub>
574	A	31/1	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
585	A	1/1	δ RG2, δ RG1
615	A	2/1	δ RG1, δ RG2
632	A	3/1	γ RG2, γ RG1, ρ CH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
656	A	1/2	γ RG2, γ RG1, ρ CH <sub>3</sub>
691	A	1/1	ν RG2, ρ CH <sub>3</sub>
710	A	0/1	γ RG2, ρ CH <sub>3</sub>
772	A	3/0	γ RG2, δ RG2
779	A	0/2	δ RG1, δ CCC
805	A	0/2	δ RG1, ν CC
807	A	2/0	γ RG1, ρ CH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
898	A	2/0	δ RG2, ρ CH <sub>2</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
938	A	1/1	ν RG2, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
954	A	1/2	ν CC, ρ CH <sub>3</sub>
972	A	5/3	ν CC, ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub> , ν RG1
979	A	1/0	ρ CH <sub>3</sub> , ρ CH <sub>2</sub> , ρ NH <sub>2</sub> , ν RG1
1029	A	0/1	ν RG1, ν CC, ν C-NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1042	A	5/0	ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub> , ν RG2
1055	A	0/0	ρ CH <sub>3</sub>
1061	A	1/1	ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub> , ν RG2
1074	A	0/2	ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub>

**Příloha 2.9: Vibrační módy dimerního monokationtu ADMTd(+) - pokračování**

1088	A	4/0	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1
1113	A	6/4	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ RG2, $\tau$ CH <sub>2</sub>
1117	A	5/1	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ RG2, $\omega$ CH <sub>2</sub>
1140	A	9/3	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG2, $\tau$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ CC
1144	A	10/1	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ RG2, $\tau$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ CC
1181	A	0/2	$\nu$ RG1, $\delta$ RG1, $\nu$ CC, $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub>
1214	A	4/0	$\nu$ RG2, $\delta$ RG2, $\nu$ CC, $\delta$ NH, $\rho$ CH <sub>3</sub>
1239	A	1/1	$\delta$ RG2, $\nu$ CC, $\tau$ CH <sub>2</sub>
1308	A	1/1	$\nu$ RG1, $\nu$ RG2, $\nu$ CC, $\delta$ CH <sub>2</sub>
1316	A	4/3	$\nu$ RG1, $\nu$ RG2, $\nu$ CC, $\delta$ CH <sub>2</sub>
1368	A	1/1	$\omega$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ RG2, $\nu$ CC
1392	A	2/1	$\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH, $\nu$ RG2, $\delta$ RG2
1412	A	7/1	$\nu$ RG1, $\nu$ CC, $\delta$ CH <sub>3</sub>
1414	A	4/2	$\nu$ RG1, $\nu$ CC, $\delta$ CH <sub>3</sub>
1420	A	4/3	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ CC
1424	A	2/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ CC
1452	A	7/3	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1465	A	6/3	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1472	A	3/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1478	A	5/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1484	A	1/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1489	A	3/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1492	A	16/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ C–NH <sub>2</sub>
1495	A	12/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1498	A	7/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1553	A	27/1	$\nu$ RG1, $\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub>
1587	A	11/10	$\nu$ RG1, $\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub>
1603	A	39/1	$\nu$ RG2, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1641	A	58/2	$\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> ,
1645	A	31/1	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1694	A	100/7	$\nu$ RG2, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1708	A	39/6	$\nu$ RG2, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
3024	A	3/59	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3039	A	0/4	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub>
3042	A	0/4	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub>
3045	A	2/100	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub>
3069	A	1/21	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub>
3072	A	2/8	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub>
3103	A	1/12	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3115	A	2/14	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3121	A	2/15	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3136	A	0/22	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3147	A	0/16	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3592	A	39/25	$\nu_s$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NH
3595	A	26/48	$\nu_s$ NH <sub>2</sub>
3607	A	21/13	$\nu$ NH, $\nu$ NH <sub>2</sub>
3628	A	27/29	$\nu$ NH, $\nu$ NH <sub>2</sub>
3707	A	22/12	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>
3719	A	15/11	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>

**Příloha 2.10: Vibrační módy dimerního dikationtu ADMTd(2+) (B3LYP/6-311+G(d,p))**

Vlnocet (cm <sup>-1</sup> )	Symetrie	Relativní intenzita IR/RA	Interpretace
25	A	0/1	τ CC
47	A	0/1	γ RG2
59	A	0/1	γ RG2
81	A	0/0	γ RG1
98	A	0/0	γ RG2
134	A	1/0	γ RG2
157	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
158	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
184	A	0/1	τ CH <sub>3</sub> , δ CCC
206	A	1/0	γ RG1, τ CH <sub>3</sub>
240	A	0/0	δ C-CH <sub>3</sub>
248	A	0/0	τ CH <sub>3</sub>
267	A	0/0	δ CCC, δ C-CH <sub>3</sub>
295	A	1/0	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
300	A	1/0	δ CCC, δ C-CH <sub>3</sub> , γ NH <sub>2</sub> , γ NH
324	A	0/0	γ RG-CH <sub>3</sub> , γ RG1
327	A	0/0	δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
347	A	1/0	δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
369	A	8/0	γ RG2, γ NH, γ NH <sub>2</sub>
380	A	14/0	ω NH <sub>2</sub>
432	A	1/0	γ NH <sub>2</sub> , γ RG2
435	A	0/0	γ RG1, γ NH <sub>2</sub> , γ RG2
457	A	18/0	γ NH <sub>2</sub>
459	A	3/0	δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
477	A	1/1	δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub> , δ RG2
495	A	0/1	δ RG2, δ C-CH <sub>3</sub> , δ C-NH <sub>2</sub>
518	A	6/1	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
521	A	3/2	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
534	A	1/2	γ NH <sub>2</sub> , γ NH
574	A	26/1	γ NH
588	A	5/1	δ RG2, γ NH
608	A	4/1	δ RG1, γ NH, ρ CH <sub>3</sub>
627	A	0/1	γ RG2, δ RG1, γ NH, ρ CH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
649	A	0/2	γ RG2, δ RG1, ρ CH <sub>3</sub>
687	A	1/1	ν RG2, ρ CH <sub>3</sub>
716	A	0/1	γ RG2, ρ CH <sub>3</sub>
739	A	12/0	γ NH
759	A	0/2	ν RG1, δ CCC, ν CC
765	A	1/0	γ RG2, γ RG1, ρ CH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
778	A	0/0	γ RG2, γ RG1, ρ CH <sub>3</sub>
797	A	0/0	δ RG1, ν CC
892	A	1/0	ν RG2, ρ CH <sub>2</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
940	A	0/1	ν RG2, ρ CH <sub>3</sub> , ρ CH <sub>2</sub> , ρ NH <sub>2</sub>
948	A	1/1	ν CC, ρ CH <sub>3</sub>
971	A	0/1	ρ CH <sub>3</sub>
979	A	1/3	ν RG1, ρ NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1028	A	3/2	ν RG1, ρ CH <sub>3</sub>
1037	A	1/1	ν RG1, ρ NH <sub>2</sub> , ρ CH <sub>3</sub>
1053	A	0/0	ρ CH <sub>3</sub>
1054	A	0/1	ρ CH <sub>3</sub> , ρ NH <sub>2</sub> , ν RG2

**Příloha 2.10: Vibrační módy dimerního dikationtu ADMTd(2+) - pokračování**

1065	A	1/1	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1
1084	A	0/1	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG1, $\nu$ RG2
1111	A	3/2	$\rho$ NH <sub>2</sub> , $\rho$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ RG1, $\nu$ RG2, $\omega$ CH <sub>2</sub>
1120	A	0/3	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ RG2, $\tau$ CH <sub>2</sub>
1132	A	7/2	$\nu$ RG1, $\nu$ CC, $\rho$ CH <sub>3</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub>
1153	A	7/4	$\nu$ RG2, $\rho$ CH <sub>3</sub> , $\tau$ CH <sub>2</sub>
1210	A	4/1	$\nu$ RG2, $\nu$ CC, $\delta$ NH, $\rho$ CH <sub>3</sub>
1217	A	1/6	$\nu$ RG1, $\nu$ CC, $\nu$ C–NH <sub>2</sub>
1242	A	1/0	$\nu$ RG2, $\nu$ CC, $\tau$ CH <sub>2</sub>
1307	A	0/1	$\nu$ RG1, $\delta$ CH <sub>2</sub>
1321	A	2/1	$\nu$ RG2, $\tau$ CH <sub>2</sub>
1384	A	6/16	$\nu$ RG1, $\nu$ CC, $\delta$ C–NH <sub>2</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub>
1401	A	1/1	$\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH, $\delta$ CH <sub>3</sub>
1405	A	8/5	$\nu$ RG1, $\nu$ CC, $\delta$ CH <sub>3</sub> , $\omega$ CH <sub>2</sub>
1419	A	2/3	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH
1423	A	4/6	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1427	A	1/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1436	A	3/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1465	A	4/5	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1472	A	1/4	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1475	A	1/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1475	A	2/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1476	A	3/2	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1481	A	1/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1491	A	1/2	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub>
1499	A	1/1	$\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ NH
1540	A	4/2	$\nu$ RG1, $\delta$ CH <sub>3</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub>
1595	A	20/1	$\nu$ RG2, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ C–NH <sub>2</sub>
1632	A	5/1	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1644	A	12/4	$\nu$ RG1, $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ C–CH <sub>3</sub>
1655	A	1/0	$\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1693	A	78/2	$\nu$ RG1, $\delta$ RG1, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1702	A	100/3	$\nu$ RG2, $\delta$ RG2, $\nu$ C–NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1715	A	5/12	$\nu$ RG2, $\delta$ RG2, $\delta$ NH
3030	A	1/12	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
3038	A	1/58	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3040	A	0/13	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3043	A	1/100	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3054	A	0/11	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
3094	A	0/16	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3096	A	1/15	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3113	A	1/14	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3129	A	0/15	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3148	A	0/17	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3149	A	0/22	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3531	A	23/24	$\nu$ NH
3565	A	36/44	$\nu_s$ NH <sub>2</sub>
3575	A	31/32	$\nu_s$ NH <sub>2</sub> , $\nu$ NH
3592	A	12/14	$\nu$ NH
3613	A	22/32	$\nu$ NH
3679	A	17/11	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>
3683	A	15/13	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>

## **Příloha 3: Výčty pásů pozorovaných ve vibračních spektrech připravených materiálů**

### **Příloha 3.1: Materiály odvozené od 4-aminopyrimidinu**

#### **Příloha 3.1.1: 4AMP-Cl**

**IR:** 3289m, 3115m, 2989m, 2953m, 2844w, 2699s, 1669s, 1586s, 1537s, 1401w, 1372s, 1345s, 1253m, 1168m, 1077w, 1052w, 999w, 886m, 852s, 786m, 690s, 662m, 561s, 513s, 452s, 409w.  
**Raman:** 3084w, 3049w, 2698wb, 1649w, 1583w, 1511w, 1401w, 1369w, 1345w, 1258w, 1174w, 1076w, 1059m, 994m, 966w, 904w, 866vs, 825w, 770w, 664s, 553s, 511w, 435m, 412w, 214w, 169w.

#### **Příloha 3.1.2: (4AMP)<sub>2</sub>-Cl**

**IR:** 3349s, 3154s, 2966s, 2730m, 2109m, 1963m, 1671s, 1605s, 1525s, 1417m, 1374s, 1347s, 1263m, 1182w, 1166m, 1062m, 1051m, 1009s, 959w, 876w, 830s, 808m, 578m, 523m, 460m, 440w. **Raman:** 3086w, 3031w, 1635w, 1547w, 1513w, 1435w, 1382w, 1351w, 1278w, 1184w, 1086w, 1064w, 1010w, 876s, 979w, 667w, 577w, 460w, 441w, 411w, 208w, 169w, 122s

#### **Příloha 3.1.3: 4AMP-NO<sub>3</sub>**

**IR:** 3316m, 3128m, 3082m, 2355m, 1665vs, 1570s, 1518s, 1407sh, 1365s, 1320s, 1225m, 1159w, 1051w, 1043w, 994m, 892w, 843m, 826m, 767w, 710w, 652w, 553w, 514m, 449m, 418w. **Raman:** 3088w, 1647w, 1572m, 1531w, 1517w, 1407w, 1393w, 1361w, 1319w, 1216w, 1160w, 1067m, 1051m, 1042vs, 1014w, 991w, 869s, 829w, 764w, 713w, 659w, 556w, 551m, 514w, 444w.

#### **Příloha 3.1.4: 4AMP-SO<sub>4</sub>**

**IR:** 2996mb, 2861mb, 1672s, 1647s, 1582m, 1559m, 1532m, 1401w, 1372s, 1307m, 1168s, 1058s, 1041s, 987m, 972m, 864w, 842m, 758w, 669w, 617m, 551w, 511w, 440m, 412w.  
**Raman:** 3095w, 1648w, 1566w, 1528m, 1407w, 1375w, 1337w, 1237w, 1165w, 1063m, 990w, 974s, 866s, 826w, 659m, 617w, 557m, 519w, 457w, 415w, 229w.

#### **Příloha 3.1.5: 4AMP-HSO<sub>4</sub>**

**IR:** 3307m, 3177m, 3100m, 3011m, 2964m, 2937m, 2879m, 2815m, 1675s, 1645m, 1586m, 1532m, 1404w, 1369m, 1247w, 1154s, 1049w, 1026m, 999w, 979m, 890w, 842s, 788w, 706w, 592m, 581m, 571m, 559w, 516m, 454m, 443w, 406w. **Raman:** 3105w, 1651w, 1586w, 1545w, 1513w, 1400w, 1372w, 1333w, 1250w, 1178w, 1163w, 1073m, 1053m, 1026s, 998w, 981w, 867s, 841m, 770w, 666m, 592w, 580w, 554m, 522w, 440m, 425w, 407w, 207w, 141s, 113m.

#### **Příloha 3.1.6: 4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A**

**IR:** 3162m, 3047m, 2992m, 2954m, 2929w, 2849m, 2813m, 2616w, 2421w, 1666s, 1604m, 1581m, 1532s, 1418w, 1373m, 1345m, 1247m, 1165m, 1062m, 1009m, 997m, 963m, 926m, 831m, 776m, 660m, 577w, 561m, 542m, 508m, 458w, 444m, 409w, 403w. **Raman:** 3393w, 3101sh, 3076m, 1680w, 1647w, 1612w, 1545m, 1421w, 1378m, 1343w, 1263m, 1167w, 1065s, 1005m, 986m, 960w, 903m, 863s, 842m, 783w, 663s, 557m, 528m, 502w, 443m, 423w, 378w, 223w, 170m.

#### **Příloha 3.1.7: 4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B**

**IR:** 3291m, 3195m, 3034m, 2389mb, 1682m, 1647m, 1579m, 1527m, 1512m, 1407w, 1385m, 1352w, 1291m, 1261m 1168w, 1109s, 1075s, 1056s, 939s, 884m, 820m, 762s, 735m, 654w, 570m, 538s, 508m, 490s, 447m, 406m. **Raman:** 3117m, 3084m, 3070m, 1681w, 1648w, 1614w, 1522m, 1413w, 1373w, 1346w, 1264w, 1179w, 1074m, 1061m, 989m, 914w, 867s, 822w, 767w, 667m, 659w, 558m, 516w, 484w, 444w, 412w, 350w, 220w, 196w.

**Příloha 3.1.8: 4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>**

**IR:** 3256m, 3177m, 3058s, 2935s, 2861m, 2384m, 2063m, 1970m, 1939m, 1895m, 1691s, 1647s, 1587m, 1533m, 1416m, 1363s, 1340m, 1303m, 1206s, 1147s, 1078m, 1044s, 1012s, 977m, 951m, 914s, 865m, 758m, 736m, 664w, 563m, 547m, 522m, 469w, 441m, 416w.  
**Raman:** 3085w, 3061w, 2384m, 1655w, 1589w, 1552w, 1510w, 1414w, 1362w, 1343w, 1269w, 1179w, 1081w, 1061m, 1041m, 1010w, 981w, 914w, 865s, 835w, 761w, 669m, 556w, 541w, 524w, 457w, 442m, 417w, 215w, 199w.

**Příloha 3.1.9: 4AMP-CIO<sub>4</sub>**

**IR:** 3411m, 3192m, 3142m, 3096m, 2973m, 2320w, 1733vw, 1668s, 1584s, 1527m, 1420w, 1374s, 1336w, 1246w, 1105vs, 1059vs, 987s, 926w, 864w, 810w, 773m, 723w, 625s, 560w, 517m, 466vw, 434w, 412w. **Raman:** 3420w, 3112w, 1653w, 1585w, 1542w, 1526w, 1511w, 1399w, 1375w, 1334w, 1243w, 1112w, 1061m, 995w, 927s, 909w, 867s, 824w, 766w, 664w, 630w, 555m, 517w, 467w, 456w, 422w, 196w.

**Příloha 3.1.10: 4AMP-Ox·H<sub>2</sub>Ox**

**IR:** 3321m, 3139m, 2997m, 2931m, 1668s, 1648s, 1582m, 1529m, 1371s, 1305m, 1229m, 1144m, 935m, 863m, 834m, 773w, 759w, 708s, 555w, 509w, 409w. **Raman:** 3111w, 1669w, 1575w, 1532w, 1445w, 1373w, 1324w, 1229w, 1150w, 1056m, 991w, 883m, 866s, 657w, 561m, 503w, 438w, 196w, 153m, 116s.

**Příloha 3.1.11: 4AMP-HMAL**

**IR:** 3378m, 3198m, 3097m, 3074m, 2708mb, 1681s, 1649s, 1519s, 1431s, 1374s, 1348s, 1275m, 1246m, 1150m, 1088m, 1029m, 986m, 951m, 891m, 852m, 758m, 670w, 659w, 608w, 549w, 517m, 449w, 432m. **Raman:** 3382vw, 3130w, 3076w, 3015vw, 2961w, 2915w, 1648m, 1602w, 1518w, 1377w, 1356w, 1245w, 1212w, 1154w, 1070m, 980w, 898w, 866s, 820vw, 660m, 555w, 440w, 219w.

**Příloha 3.1.12: 4AMP-HSUC**

**IR:** 3323m, 3134m, 3089m, 3012m, 2963m, 2934m, 1716m, 1682s, 1651s, 1626m, 1593m, 1531m, 1421s, 1398m, 1377s, 1241m, 1210w, 1158m, 1065m, 1047m, 984m, 866m, 811m, 688w, 595m, 549w, 519w, 457w. **Raman:** 3093w, 3065w, 2948w, 1919m, 1650w, 1592w, 1541w, 1419w, 1383w, 1338w, 1286w, 1247w, 1161w, 1094w, 1067m, 1054w, 982w, 949w, 866s, 832w, 659m, 552m, 454w, 416w, 280w, 213w, 125s.

**Příloha 3.1.13: 4AMP-H<sub>2</sub>GLU**

**IR:** 3397m, 3323m, 3205m, 3095w, 2961m, 2459mb, 1888mb, 1720m, 1651s, 1613s, 1561w, 1540m, 1523m, 1458w, 1416m, 1384m, 1332m, 1290s, 1188s, 1178s, 1059m, 1018s, 975m, 886m, 874m, 857m, 722w, 752m, 684m, 657w, 584m, 543m, 465m, 441m. **Raman:** 3049w, 2980m, 2954s, 2908s, 2894s, 2810w, 1648m, 1583w, 1511w, 1465m, 1449m, 1417m, 1369w, 1298m, 1259w, 1233w, 1174w, 1160w, 1066m, 1047w, 994w, 966w, 945m, 889w, 866m, 852w, 677w, 664w, 589w, 553w, 512vw, 442m, 319w, 288w, 211vw, 188vw.

**Příloha 3.2: Materiály odvozené od 5-aminopyrimidinu****Příloha 3.2.1: 5AMP-H<sub>2</sub>SUC**

**IR:** 3432m, 3361m, 3250m, 3090w, 2963m, 2935m, 2482mb, 1867mb, 1693s, 1644m, 1591m, 1572m, 1421s, 1321s, 1223m, 1187s, 1170m, 1131w, 1115m, 1002m, 957m, 895m, 883m, 867m, 340w, 817w, 712m, 666m, 630m, 577w, 553m, 524m, 465m, 421w. **Raman:** 3434w, 3361w, 3249w, 3090w, 3057m, 2949m, 2930s, 1704w, 1642w, 1592m, 1431m, 1379w, 1320w, 1287w, 1222w, 1189w, 1116s, 1037w, 934m, 869s, 840w, 697w, 664w, 574w, 423w, 407w, 386w, 276w, 120s, 102s.

### **Příloha 3.3: Materiály odvozené od 3-amino-1,2,4-triazinu**

#### **Příloha 3.3.1: HAMT-MAL**

**IR:** 2790mb, 1689s, 1650m, 1575m, 1493m, 1454m, 1418m, 1343s, 1296m, 1171m, 1138m, 1028s, 978w, 956w, 941m, 851m, 713m, 651m, 597w, 554w, 475w. **Raman:** 3060m, 2998w, 2973m, 2961m, 1656m, 1579w, 1503w, 1455w, 1424m, 1342m, 1302w, 1174w, 1140w, 1027m, 956m, 942w, 857s, 732w, 653w, 600m, 586w, 560m, 476w, 453w, 435w, 414w, 351w, 229m, 175m, 138s, 114m.

#### **Příloha 3.3.2: AMT-MAL**

**IR:** 3400m, 3205m, 3075m, 1687s, 1585s, 1402m, 1347m, 1300m, 1216m, 1180m, 1103m, 1065m, 1028w, 996w, 935vw, 786m, 696w, 670w, 577w, 504m, 422w. **Raman:** 3197wb, 3075m, 2991s, 2958s, 1704w, 1665s, 1562w, 1406m, 1348m, 1326m, 1304sh, 1220m, 1169m, 1032w, 996m, 935w, 912w, 897w, 835s, 809w, 728s, 669vw, 616w, 579m, 553w, 470w, 423w, 396w, 353w, 307w, 188w.

### **Příloha 3.4: Soli 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinů a adukty 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinů**

#### **Příloha 3.4.1: ADMT-Cl**

**IR:** 3325m, 3258m, 3201w, 3116m, 2630mb, 1786w, 1652s, 1609m, 1515w, 1443m, 1422m, 1391m, 1370m, 1210w, 1162m, 1028vw, 1015w, 996w, 955m, 909m, 773m, 710m, 655m, 630m, 576w, 498vw, 420w. **Raman:** 3323w, 3123w, 3013w, 2952w, 2925m, 2912m, 2733vw, 1647vw, 1607w, 1595w, 1514w, 1443w, 1428w, 1398vs, 1372m, 1334w, 1209w, 1191w, 1162m, 1073w, 1027vw, 1013vw, 995w, 955m, 906vw, 779w, 710s, 628vw, 578s, 497m, 423m, 338m, 315w, 229w, 169w.

#### **Příloha 3.4.2: ADMT-ClO<sub>4</sub>**

**IR:** 3429m, 3270m, 3221m, 1670s, 1652s, 1616m, 1600m, 1444m, 1396m, 1374m, 1216w, 1163m, 1108vs, 1070vs, 1026m, 1005m, 986m, 955s, 762m, 709m, 625s, 582w, 548m, 494w, 464vw, 428m. **Raman:** 3280w, 2934m, 1617w, 1450m, 1395s, 1376m, 1339m, 1216w, 1161m, 1078w, 1027w, 955m, 934s, 785w, 710m, 623m, 576m, 504m, 464m, 456m, 428w, 337w, 115m.

#### **Příloha 3.4.3: ADMT-Ox**

**IR:** 3468m, 3034m, 2775mb, 2561mb, 1911wb, 1684s, 1655s, 1618m, 1523w, 1442m, 1424m, 1396m, 1380m, 1339w, 1248s, 1164m, 1122w, 1006m, 951m, 872w, 762m, 735s, 710m, 638w, 578m, 516m, 479m, 424m. **Raman:** 3026w, 2934m, 1705w, 1618w, 1443m, 1401s, 1376m, 1339m, 1207w, 1164m, 1123w, 949m, 870m, 778w, 710m, 577m, 515m, 501m, 471m, 335w, 119s.

#### **Příloha 3.4.4: ADMT-H<sub>2</sub>SUC**

**IR:** 3374s, 3336s, 3211s, 2733m, 2659m, 2608m, 2537m, 1869wb, 1704s, 1648s, 1568s, 1531m, 1491s, 1423m, 1395m, 1375m, 1331m, 1189s, 1137m, 1022m, 1003m, 961m, 900w, 792m, 731m, 665m, 584m, 514m, 445w. **Raman:** 3378w, 3332w, 3200m, 3009m, 2933s, 1720m, 1656w, 1574m, 1534w, 1424m, 1397m, 1367m, 1314m, 1137m, 1095m, 1027w, 961m, 940m, 792w, 733m, 582m, 512m, 426w, 355m, 332w, 229w.

#### **Příloha 3.4.5: ADMT-H<sub>2</sub>GLU**

**IR:** 3379s, 3331s, 3210s, 2980m, 2591mb, 1704s, 1651m, 1578m, 1534m, 1497m, 1459m, 1421m, 1397m, 1350w, 1289m, 1264m, 1232m, 1187m, 1135m, 1064w, 1055w, 1022w, 1007w, 960m, 927w, 885m, 787w, 755w, 739w, 586m, 512m, 451w. **Raman:** 3207w, 3000m, 2965sh, 2925s, 1710m, 1648w, 1573m, 1531w, 1489w, 1428m, 1397m, 1376m, 1314m, 1133m, 1094w, 1075w, 1056w, 959m, 928m, 740m, 719w, 588m, 512m, 451w, 358m, 334w, 311w, 230w.

### **Příloha 3.5: Produkt adice kyseliny malonové na 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin**

#### **Příloha 3.5.1: ADMT-MAL**

**IR:** 3568m, 3482m, 3289s, 3103s, 2891m, 1702s, 1637s, 1581m, 1466m, 1432s, 1394s, 1356s, 1300m, 1244w, 1159w, 1140m, 1117m, 1049w, 964w, 935w, 890w, 797m, 715w, 661w, 601w, 551w, 493w, 456w, 414w. **Raman:** 3012s, 2998m, 2956s, 2930s, 2761w, 1656s, 1499w, 1431m, 1396m, 1353w, 1267w, 1159m, 1137m, 1107m, 1048w, 967w, 935m, 891m, 824w, 710w, 667s, 597m, 558s, 493m, 461w, 407w, 369w, 326w, 291w, 225w.

### **Příloha 3.6: Sloučeniny obsahující dimer 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazinu**

#### **Příloha 3.6.1: ADMTd-Cl**

**IR:** 3381s, 3302s, 3196s, 3045sb, 2880m, 1676s, 1625m, 1578m, 1560m, 1522m, 1482m, 1430m, 1387m, 1316w, 1297w, 1221w, 1165m, 1128m, 1091m, 1021w, 976w, 961w, 902w, 807m, 795m, 762m, 745m, 713m, 665m, 611m, 551m, 522m, 478m, 429m. **Raman:** 3003m, 3973m, 2931s, 1656m, 1611m, 1564m, 1544m, 1497w, 1454m, 1386m, 1295m, 1222w, 1155m, 1125m, 1078m, 960m, 896w, 809w, 764m, 709w, 661m, 607wm 545m, 522m, 508m, 489m, 471m, 376w, 333w, 246w, 219w, 192m, 152w.

#### **Příloha 3.6.2: ADMTd-NO<sub>3</sub>**

**IR:** 3309s, 3215s, 2923m, 1767w, 1693s, 1659m, 1592s, 1548m, 1515m, 1484m, 1432m, 1400s, 1387s, 1369m, 1320m, 1290m, 1257m, 1182m, 1139m, 1124m, 1081m, 1049m, 1034w, 1013w, 905w, 892w, 818w, 778m, 734m, 715w, 662m, 644w, 583m, 557m, 527m, 491w, 464w, 437w. **Raman:** 3014w, 2996w, 2937m, 1655m, 1556m, 1516w, 1485w, 1446m, 1431m, 1386m, 1320w, 1287m, 1257w, 1172m, 1122m, 1081m, 1050s, 976m, 905m, 816w, 754w, 734w, 664m, 643w, 558m, 521m, 497w, 466w, 437w, 368w, 336w, 253w, 136s.

#### **Příloha 3.6.3: ADMTd(2+)-NO<sub>3</sub>**

**IR:** 3221s, 2981m, 2900m, 2772mb, 1698s, 1675s, 1598m, 1581m, 1507w, 1473w, 1394s, 1345s, 1320s, 1282m, 1162m, 1127m, 1046m, 1022w, 978w, 904w, 872w, 820w, 794m, 779m, 742w, 703w, 659w, 629m, 551w, 516w, 466w, 431w. **Raman:** 2930m, 1644w, 1597w, 1431w, 1389m, 1372m, 1312w, 1199w, 1162m, 1125m, 1046s, 978w, 902w, 871m, 812w, 746w, 719w, 658m, 629w, 581m, 550m, 516m, 465w, 430w, 367w, 335w, 266w, 170w.

#### **Příloha 3.6.4: ADMTd-SO<sub>4</sub>**

**IR:** 3509m, 3226m, 3145s, 3053s, 2907m, 1690s, 1648m, 1619m, 1596m, 1535w, 1484w, 1438w, 1390m, 1321w, 1158s, 1135m, 1063s, 974m, 895m, 764m, 702m, 651m, 618s, 495w, 444w, 423w. **Raman:** 2995m, 2976m, 2932s, 1658m, 1618w, 1440m, 1387s, 1322w, 1202m, 1163m, 1133m, 1045w, 973s, 759m, 696w, 650w, 620w, 600w, 565m, 523s, 502m, 473w, 442w, 424w, 365w, 334w, 260w.

#### **Příloha 3.6.5: ADMTd-HSO<sub>4</sub>**

**IR:** 3365m, 3105m, 2898m, 2420mb, 1694s, 1659s, 1612m, 1583m, 1525w, 1505w, 1439w, 1389m, 1319m, 1220s, 1206s, 1171s, 1129m, 1041s, 978w, 897m, 874m, 827w, 796w, 769w, 722w, 669w, 645w, 573m, 437w, 423w. **Raman:** 2991m, 2978m, 2933s, 2901m, 1661m, 1613w, 1526w, 1445m, 1411m, 1389s, 1379s, 1368s, 1319w, 1207m, 1160w, 1128w, 1109w, 1048s, 1029s, 978w, 943w, 878w, 796w, 756m, 695w, 646w, 599m, 523m, 500w, 474w, 418w, 325w, 254w, 225w, 205w, 177w, 107vs.



**Příloha 3.6.6: ADMTd-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>**

**IR:** 3393m, 3305s, 3200s, 3050s, 2887m, 2411m, 1698s, 1671m, 1636m, 1572m, 1545m, 1515m, 1467m, 1449m, 1433m, 1388w, 1368w, 1318w, 1301w, 1253m, 1139s, 1076s, 1038m, 1024m, 1011w, 958w, 921m, 893m, 809m, 785m, 765w, 686m, 667m, 608m, 545m, 509m, 484m, 464m, 429w. **Raman:** 3011w, 2988m, 2964m, 2936s, 2410s, 1656m, 1543m, 1513w, 1446m, 1430m, 1384m, 1302m, 1283m, 1182m, 1122m, 1073s, 1039m, 1027m, 1011w, 974m, 960m, 916w, 895m, 810w, 765m, 709w, 666m, 615m, 547s, 514m, 504m, 478m, 466m, 418w, 377w, 358m, 339m, 248w.

**Příloha 3.6.7: ADMTd-CIO<sub>4</sub>**

**IR:** 3476m, 3361m, 3277m, 3200m, 3062s, 1693s, 1621m, 1585s, 1529m, 1477m, 1390m, 1324w, 1191m, 1115vs, 1062s, 980w, 932w, 897w, 789w, 765w, 657w, 625s, 469m, 500m, 439m. **Raman:** 3358w, 3012m, 2987m, 2933s, 1662m, 1617w, 1660m, 1528w, 1438m, 1399m, 1314m, 1158w, 1119m, 1045w, 979w, 933vs, 801w, 769m, 710w, 693w, 658m, 626w, 605w, 569m, 527m, 502w, 469w, 339w, 263vw, 201w, 148s, 109s.

**Příloha 3.6.8: ADMTd-ADMT-CIO<sub>4</sub>**

**IR:** 3523m, 3420m, 3354s, 3207s, 2925m, 1686m, 1644s, 1625m, 1570s, 1525m, 1489s, 1436m, 1396m, 1287m, 1262w, 1171m, 1100vs, 1019m, 952w, 906vw, 816w, 789m, 752w, 733m, 659w, 625m, 579w, 553w, 511m, 490m, 468w, 435w. **Raman:** 3354w, 3188w, 2926s, 1661w, 1577m, 1432m, 1400s, 1315m, 1286m, 1169m, 1118m, 1027w, 954m, 934vs, 906w, 884w, 817w, 773w, 734s, 663m, 625w, 580s, 557m, 521m, 510m, 491w, 465w, 349m, 338m, 253w, 155s, 129s, 114s.

**Příloha 3.6.9: ADMTd-OX**

**IR:** 2977sb, 2783sb, 1953wb, 1694s, 1675s, 1597s, 1574s, 1449m, 1383m, 1368m, 1351m, 1293s, 1219w, 1168m, 1146m, 1126m, 1049m, 1010m, 977m, 953m, 861m, 789m, 754m, 737m, 709m, 687m, 658s, 605m, 546m, 509m, 480m, 469w, 422w. **Raman:** 3010m, 2982m, 2939s, 2742w, 1648m, 1596m, 1437m, 1383s, 1369s, 1313m, 1295m, 1196m, 1012w, 978w, 954w, 890m, 739w, 708w, 657m, 603w, 545s, 518m, 467m, 422w, 357w, 315w, 269w, 246w, 200w.

## Příloha 4: Korelační tabulky symetrie anorganických aniontů

Označení vibračních módů aniontů vychází z literatury [115 - 118].

### Příloha 4.1: Bodová grupa aniontu $D_{3h}$ , site symetrie $C_1$ , faktorová grupa $D_{2h}$ , $Z = 8$ 4AMP- $NO_3$

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $D_{3h}$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $D_{2h}$	Vibrace
$\nu_1$	8	$A_1'$	A	$A_g$ (Ra)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
$\nu_2$	8	$A_2''$		$A_u$	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
$\nu_3$	8	$E'$		$B_{1g}$ (Ra)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
$\nu_4$	8	$E'$		$B_{1u}$ (IR)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
				$B_{2g}$ (Ra)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
				$B_{2u}$ (IR)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
				$B_{3g}$ (Ra)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
				$B_{3u}$ (IR)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$

### Příloha 4.2: Bodová grupa aniontu $D_{3h}$ , site symetrie $C_1$ , faktorová grupa $C_{2h}$ , $Z = 4$ ADMTd- $NO_3$ , ADMTd(2+)- $NO_3$

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $D_{3h}$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_{2h}$	Vibrace
$\nu_1$	4	$A_1'$	A	$A_g$ (Ra)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
$\nu_2$	4	$A_2''$		$A_u$ (IR)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
$\nu_3$	4	$E'$		$B_g$ (Ra)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$
$\nu_4$	4	$E'$		$B_u$ (IR)	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$

### Příloha 4.3: Bodová grupa aniontu $T_d$ , site symetrie $C_1$ , faktorová grupa $C_{2h}$ , $Z = 4$ 4AMP- $SO_4$ , ADMT- $ClO_4$

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $T_d$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_{2h}$	Vibrace
$\nu_1$	4	$A_1$	A	$A_g$ (Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_2$	4	$E$		$A_u$ (IR)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_3$	4	$F_2$		$B_g$ (Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_4$	4	$F_2$		$B_u$ (IR)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$

**Příloha 4.4:** Bodová grupa aniontu  $T_d$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_i$ ,  $Z = 2$   
**4AMP-CIO<sub>4</sub>, ADMTd-ADMT-CIO<sub>4</sub>**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $T_d$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_i$	Vibrace
$\nu_1$	2	$A_1$		$A_g$ (Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_2$	2	E			$A_u$ (IR)
$\nu_3$	2	$F_2$			
$\nu_4$	2	$F_2$			

**Příloha 4.5:** Bodová grupa aniontu  $T_d$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_i$ ,  $Z = 4$   
**ADMTd-CIO<sub>4</sub>**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $T_d$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_i$	Vibrace
$\nu_1$	2	$A_1$		$A_g$ (Ra)	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
$\nu_2$	2	E			$A_u$ (IR)
$\nu_3$	2	$F_2$			
$\nu_4$	2	$F_2$			

**Příloha 4.6:** Bodová grupa aniontu  $T_d$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_s$ ,  $Z = 2$   
**ADMTd-SO<sub>4</sub>**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $T_d$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_s$	Vibrace
$\nu_1$	2	$A_1$		$A'$ (IR, Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_2$	2	E			$A''$ (IR, Ra)
$\nu_3$	2	$F_2$			
$\nu_4$	2	$F_2$			

**Příloha 4.7:** Bodová grupa aniontu  $C_{3v}$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_{2h}$ ,  $Z = 8$   
**4AMP-HSO<sub>4</sub>**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $SO_4^{2-}$ $T_d$	Volný aniont $HSO_4^-$ $C_{3v}$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_{2h}$	Vibrace
$\nu_1$	8	$A_1$	$A_1$	A	$A_g$ (Ra)	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
$\nu_2$	8	E	E		$A_u$ (IR)	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
$\nu_3$	8	$F_2$	$A_1$		$B_g$ (Ra)	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
$\nu_4$	8	$F_2$	E		$B_u$ (IR)	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$

**Příloha 4.8:** Bodová grupa aniontu  $C_{3v}$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_{2h}$ ,  $Z = 4$   
**ADMTd-HSO<sub>4</sub>**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $SO_4^{2-}$ $T_d$	Volný aniont $HSO_4^-$ $C_{3v}$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_{2h}$	Vibrace
$\nu_1$	4	$A_1$	$A_1$	A	$A_g$ (Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_2$	4	E	E		$A_u$ (IR)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_3$	4	$F_2$	$A_1$		$B_g$ (Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_4$	4	$F_2$	E		$B_u$ (IR)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$

**Příloha 4.9:** Bodová grupa aniontu  $C_{2v}$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_{2v}$ ,  $Z = 4$   
**4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>A**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont $PO_4^{3-}$ $T_d$	Volný aniont $H_2PO_4^-$ $C_{2v}$	Site symetrie $C_1$	Faktorová grupa $C_{2v}$	Vibrace
$\nu_1$	4	$A_1$	$A_1$	A	$A_1$ (IR, Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_2$	4	E	$A_2$		$A_2$ (Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$
$\nu_3$	4	$F_2$	$B_1$		$B_1$ (IR, Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 6\nu_4$
$\nu_4$	4	$F_2$	$B_2$		$B_2$ (IR, Ra)	$\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$

**Příloha 4.10:** Bodová grupa aniontu  $C_{2v}$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_{2h}$ ,  $Z = 4$

**4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>B**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti (Z)	Volný aniont PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> T <sub>d</sub>	Volný aniont H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> C <sub>2v</sub>	Site symetrie C <sub>1</sub>	Faktorová grupa C <sub>2v</sub>	Vibrace
v <sub>1</sub>	4	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A	A <sub>g</sub> (Ra)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , 3v <sub>3</sub> , 3v <sub>4</sub>
v <sub>2</sub>	4	E	A <sub>2</sub>		A <sub>u</sub> (IR)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , 3v <sub>3</sub> , 3v <sub>4</sub>
v <sub>3</sub>	4	F <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>		B <sub>g</sub> (Ra)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , 3v <sub>3</sub> , 63v <sub>4</sub>
v <sub>4</sub>	4	F <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>		B <sub>u</sub> (IR)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , 3v <sub>3</sub> , 3v <sub>4</sub>

**Příloha 4.11:** Bodová grupa aniontu  $C_s$ , site symetrie  $C_1$ , faktorová grupa  $C_{2h}$ ,  $Z = 4$

**4AMP-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, ADMTd-H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>**

Vibrace volného aniontu	Počet stupňů volnosti	Volný aniont C <sub>3v</sub>	Volný aniont C <sub>s</sub>	Site symetrie C <sub>1</sub>	Faktorová grupa C <sub>2h</sub>	Vibrace
v <sub>1</sub>	4	A <sub>1</sub>	A'	A	A <sub>g</sub> (Ra)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> ', 2v <sub>3</sub> '', v <sub>4</sub> ', 2v <sub>4</sub> ''
v <sub>2</sub>	4	E			A <sub>u</sub> (IR)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> ', 2v <sub>3</sub> '', v <sub>4</sub> ', 2v <sub>4</sub> ''
v <sub>3</sub> '	4	A <sub>1</sub>			B <sub>g</sub> (Ra)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> ', 2v <sub>3</sub> '', v <sub>4</sub> ', 2v <sub>4</sub> ''
v <sub>3</sub> ''	4	E			B <sub>u</sub> (IR)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> ', 2v <sub>3</sub> '', v <sub>4</sub> ', 2v <sub>4</sub> ''
v <sub>4</sub> '	4	A <sub>1</sub>	A''	A	B <sub>g</sub> (Ra)	v <sub>1</sub> , 2v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> ', 2v <sub>3</sub> '', v <sub>4</sub> ', 2v <sub>4</sub> ''
v <sub>4</sub> ''	4	E				