

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

---



## **Nové materiály s potenciálem pro nelineární optiku**

(Novel prospective materials for nonlinear optics)

Bakalářská práce

studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Praha 2010

Iveta Votrubcová

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a grantového projektu GAČR č. 203/09/0878.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Doc. RNDr. Ivana Němce, Ph.D., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

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

V Praze dne 10. dubna 2010

## **Poděkování**

V úvodu této práce bych ráda poděkovala Doc. RNDr. Ivanu Němcovi, PhD. Za jeho námět k bakalářské práci a odborné konzultace. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, Csc. za změření a vyřešení krystalových struktur, které jsou v této práci prezentovány. Ráda bych také poděkovala svým rodičům za všestrannou podporu během mého studia a za jejich víru ve mně.

**Klíčová slova:**

nelineární optika, generování druhé harmonické frekvence, vibrační spektra, krystalová struktura, 2,4,6-triaminopyrimidin, 2-aminopyrimidin, kyselina chloristá, kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina fosforitá, kyselina fosforečná

**Klíčové předměty:**

materiálová chemie, krystalové inženýrství

**Abstrakt**

Tato bakalářská práce, zaměřená do oblasti přípravy nových materiálů pro nelineární optiku, zahrnuje studium osmadvaceti krystalizačních systémů, které poskytly dvanáct krystalických sloučenin – solí 2-aminopyrimidinu a 2,4,6-triaminopyrimidinu s anorganickými oxokyselinami (kyselina dusičná, chloristá, sírová, fosforečná, fosforitá). Získané materiály byly identifikovány a charakterizovány pomocí vibrační spektroskopie a RTG strukturní analýzy. Z připravených materiálů pouze hydrogenfosforitan aminopyrimidinia(1+) splňuje symetrické podmínky pro generování druhé harmonické frekvence. Účinnost generování druhé harmonické frekvence byla pro práškový vzorek následně definována vzhledem ke KDP a močovině.

**Abstract**

This bachelor thesis is focused on the preparation of novel materials for nonlinear optics and includes studies of twenty-eight crystallization systems, which provide twelve crystalline compounds - salts of 2-aminopyrimidine and 2,4,6-triaminopyrimidine with inorganic oxo-acids (nitric, perchloric, sulfuric, phosphoric, phosphorous). Studied materials have been identified and defined by a vibrational spectroscopy and X-ray structure analysis. From the prepared materials only aminopyrimidinium (1+) hydrogen phosphite fulfils the symmetry conditions for the second harmonic generation. Efficiency of the second harmonic generation was afterwards defined for the powdered sample relatively to the KDP and urea standards.

# Obsah

1 Seznam zkratk a symbolů.....	6
2 Úvod.....	7
2.1 Nelineární optika.....	7
2.2 Princip generování druhé harmonické frekvence.....	8
2.3 Komerčně používané materiály pro SHG.....	9
2.4 Vybraní nositelé NLO vlastností .....	10
2.4.1 2,4,6-triaminopyrimidin.....	10
2.4.2 2-aminopyrimidin.....	12
2.5 Použité anorganické kyseliny.....	14
2.6 Cíl bakalářské práce.....	14
3 Experimentální část.....	15
3.1 Seznam chemikálií .....	15
3.2 Použité metody měření.....	15
3.3 Příprava krystalizačních roztoků.....	16
4 Výsledky a diskuze.....	17
4.1 Charakterizace systémů.....	17
4.1.1 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou chloristou.....	17
4.1.2 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou dusičnou.....	20
4.1.3 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou sírovou.....	22
4.1.4 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou fosforitou.....	26
4.1.5 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou fosforečnou.....	29
4.1.6 Charakterizace systému 2,4,6-triaminopyrimidin s kyselinou chloristou.....	32
4.1.7 Charakterizace systému 2,4,6-triaminopyrimidin s kyselinou dusičnou.....	37
4.1.8 Charakterizace systému 2,4,6-triaminopyrimidin s kyselinou sírovou.....	39
4.2 Využití vibrační spektroskopie.....	44
4.3 Měření SHG.....	45
5 Závěr.....	47
6 Souhrn.....	49
7 Přehled bibliografických citací.....	50

# 1 Seznam zkratek a symbolů

AMP	2-aminopyrimidin
NLO	nelineární optika (non linear optics)
NIR	blízká infračervená oblast
SHG	generování druhé harmonické frekvence (second harmonic generation)
KDP	dihydrogenfosforečnan draselný
TAMP	2,4,6-triaminopyrimidin
UV	ultrafialová oblast záření
VIS	viditelná oblast záření
IR	infračervená oblast záření
TAMP(1+)ClO <sub>4</sub>	chloristan 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)
TAMPTAMP(1+)ClO <sub>4</sub>	chloristan 2,4,6-triaminopyrimidin 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)
TAMP(1+)NO <sub>3</sub>	dusičnan 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)
[TAMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	pentahydrát síranu bis[2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)]
TAMP(2+)SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	monohydrát síranu 2,4,6-triaminopyrimidinia(2+)
AMP(1+)ClO <sub>4</sub>	chloristan 2-aminopyrimidinia(1+)
AMPAMP(1+)ClO <sub>4</sub>	chloristan 2-aminopyrimidin 2-aminopyrimidinia(1+)
AMP(1+)NO <sub>3</sub>	dusičnan 2-aminopyrimidinia(1+)
AMP(1+)HSO <sub>4</sub>	hydrogensíran 2-aminopyrimidinia(1+)
[AMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	monohydrát síranu bis[2-aminopyrimidinia(1+)]
AMP(1+)H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	hydrogenfosforitan 2-aminopyrimidinia(1+)
AMP (1+)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	monohydrát dihydrogenfosforečnanu 2-aminopyrimidinia(1+)

## 2 Úvod

### 2.1 Nelineární optika

Nelineární optika (NLO) je v posledních desetiletích jednou z rychle se rozvíjejících oblastí výzkumu. Je založena na studiu vlivů a jevů souvisejících s interakcí intenzivního koherentního světelného záření s hmotou. Intenzita světelného záření, při které jsou pozorované nelineární procesy, je obvykle  $10^9 \text{ Vm}^{-1}$ . V takových polích se elektron chová jako nelineární oscilátor. Nelineární optické jevy se projevují zejména v tom, že optické konstanty jsou funkcemi nejen úhlového kmitočtu, ale i amplitudy vlny. V nelineární optice neplatí princip superpozice.<sup>1</sup>

Objev laseru, nebo-li dostatečně výkonného koherentního zdroje záření byl zásadní pro rozvoj nelineární optiky. Laser byl objeven a poprvé uveden do provozu T. Maimanem v roce 1960. Jednalo se tehdy o takzvaný pulzní laser, který využíval pro generaci záření jako aktivního prostředí monokrystal rubínu.<sup>2</sup>

Nelineární optika vyvolává řadu optických jevů, ze kterých jsou asi nejzajímavější procesy frekvenčního míšení. Příklady procesů frekvenčního míšení jsou např.:<sup>3</sup>

- *Generace druhé harmonické frekvence (SHG)* - generace světla s dvojnásobnou frekvencí (polovinou vlnové délky)
- *Generace třetí harmonické frekvence (THG)* - generace světla s trojnásobnou frekvencí (jedna třetina vlnové délky)
- *Generace vysoké harmonické frekvence (HHG)* - generace světla s frekvencí větší než původní (obvykle 100 až 1000 krát větší)
- *Generace součtové frekvence (SFG)* - generace světla s frekvencí, která je součtem dvou frekvencí (SHG je zvláštní případ této)
- *Generace rozdílné frekvence (DFG)* - generace světla s frekvencí, která je rozdílem mezi dvěma jinými kmitočty
- *Optické parametrické zesílení (OPA)* - zesílení vstupního signálu v přítomnosti vysokofrekvenční vlnové pumpy, zároveň vytváří vodící vlny (může být považován za DFG)
- *Optická parametrická oscilace (OPO)* - generace signálu a vodící vlny pomocí parametrického zesilovače v rezonátoru (bez vstupního signálu)

## 2.2 Princip generování druhé harmonické frekvence

Generace druhé harmonické frekvence (SHG) je jeden z nejvíce používaných procesů směšování frekvencí. Poprvé ji popsali v roce 1961 P.A Franken, A.E Hill, C.W Peters a G. Weinreich.<sup>4</sup>

Nelineární optické jevy mohou být popsány procesy frekvenčního míšení. Interakce elektromagnetického pole s molekulou dané látky vyvolává polarizaci elektronové hustoty kolem atomů. Tuto závislost popisuje rovnice(1):

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

Polarizace dielektrika  $P(t)$  v čase  $t$  v prostředí je zde psána jako série sil v elektrickém poli, kde koeficienty  $\chi^{(n)}$  jsou  $n$ -tého řádu vnímavosti tohoto prostředí a  $E(t)$  je síla elektrického pole v čase  $t$ . U třívlnového procesu míšení je druhý člen nenulový v prostředí, které nemá inverzní symetrii.

Nutnou podmínkou pro generování druhé harmonické frekvence (SHG) u krystalických látek je tedy necentrosymetrické uspořádání struktury látky. Tuto podmínku splňuje následujících 21 krystalografických tříd: 1, 2, m, 222, mm2, 4,-4, 422,432, 4 mm, -42m, 3, 32, 3m, 6, -6, 622, 6 mm, -62m, 23, -43m. Mimo látek patřících do třídy 432 mohou všechny vykazovat SHG. Dalšími důležitými vlastnostmi materiálů pro SHG jsou zejména optická transparence pro příslušné vlnové délky, chemická, optická, mechanická a tepelná stálost. Tyto vlastnosti jsou posilovány tvorbou vodíkových vazeb, ale naopak je odolnost snižována tvorbou mezimolekulárních slabých interakcí (Van der Waals).



## 2.3 Komerčně používané materiály pro SHG

Anorganické materiály jsou nejdéle studovanými materiály pro SHG. Jejich výhodou je větší čistota v krystalické formě, snadnější příprava tenkých filmů, dovolují anisotropickou výměnu iontů (vlnovody). Naproti tomu jejich nevýhodou je nižší dielektrická konstanta a obtížnější příprava analogů v porovnání s organickými materiály.<sup>5</sup>

Nejpoužívanějšími anorganickými materiály pro NLO jsou fosforečnany a to  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  -tzv. ADP a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – tzv. KDP. Byly to jedny z prvních NLO krystalů používaných pro SHG. V poslední době je nejpoužívanějším materiálem  $\text{LiNbO}_3$ . Jeho nelineární koeficient je desetkrát větší než u KDP a je o dva řády účinnější než KDP. Jeho SHG účinnost je téměř 100%. Obdobným materiálem je  $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ , který má ale vyšší práh poškození a trojnásobný nelineární koeficient v porovnání s  $\text{LiNbO}_3$ . Dalším materiálem pro SHG je proustit - tj.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , což je přírodní minerál, jehož účinnost u nelineárních efektů je 300x větší než u KDP. Jinými používanými materiály pro SHG jsou např.  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KTiOPO}_4$  a  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ .

Organické materiály jsou také hojně využívány pro generaci druhé harmonické frekvence. Organické materiály bývají lepší co se týče rychlosti odezvy, citlivosti a další jejich výhodou je vysoká hodnota nelineárního koeficientu polarisibility. Nejznámějším organickým materiálem pro SHG je močovina,<sup>6</sup> 30x intenzivnější při SHG než močovina je 2,5-bis (4-methylbenzyliden) cyclopentanon<sup>7</sup> a směsi p-nitroanilinu s isopropyl-p-nitroanilinem vykazují SHG intenzitu dokonce 1670x větší než močovina.<sup>8</sup>

Nevýhodou anorganických materiálů je tendence ke tvorbě centrosymetrických dimerů. Jednou z cest zabraňujících této tendenci je příprava solí s anorganickými oxokyselinami. Anorganické anionty brání centrosymetrickému uspořádání a zlepšují fyzikálně chemické vlastnosti, jako je např. tepelná a optická odolnost.

Materiály pro SHG mohou být použity pro některé technické aplikace, jako jsou např.:<sup>9, 10</sup> optické zesilovače a korekční členy, optické směšovače, konverze vlnových délek ( $\text{NIR} \rightarrow \text{VIS}$ ,  $\text{VIS} \rightarrow \text{UV}$ ), generátory nových laserových frekvencí, optická výpočetní technika, optické komunikační systémy ( $\leftarrow$  RF techniky), "real-time holography", ultrarychlé optické přepínače a vysokohustotní záznam dat.

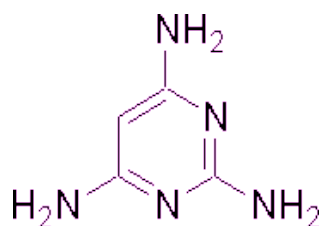
## 2.4 Vybraní nositelé NLO vlastností

Jako nositelé NLO vlastností byly v této bakalářské práci vybrány cyklické nenasycené aminy: 2-aminopyrimidin a 2,4,6-triaminopyrimidin. Studium využití 2,4,6-triaminopyrimidinu bylo s úspěchem zahájeno v diplomové práci L. Kodrlové<sup>11</sup> a bakalářské práci K. Barabášové.<sup>12</sup>

Popis vlastností studovaných bází je uveden v následujícím oddílu.

### 2.4.1 2,4,6-triaminopyrimidin

Dusíkatý heterocyklus 2,4,6-triaminopyrimidinu (TAMP) je strukturním základem bází nukleových kyselin – cytosinu, thyminu a uracilu.<sup>13</sup> Pyrimidinový kruh je též součástí vitamínu B<sub>1</sub> a B<sub>2</sub>.<sup>14</sup>



Obr. 1 Strukturní vzorec 2,4,6-triaminopyrimidinu

Pro své vlastnosti (viz tab. 1) je 2,4,6-triaminopyrimidin studován v mnohých vědních odvětvích. Pro účel této studie je nejvýznamnější vlastností jeho schopnost generace druhé harmonické frekvence, která nalézá uplatnění při hledání nových materiálů pro nelineární optiku.<sup>15</sup>

Pro své biologické vlastnosti byly studovány jeho účinky na exkreci sodíku a draslíku u ledvin krys.<sup>16</sup> Díky své struktuře působí také jako mírně účinný inhibitor enzymu dihydrofolátreduktázy (DHFR).<sup>17</sup> Pro jeho schopnost snadno polymerovat se používá pro přípravu polyamidových vláken se síťovou nebo větvenou strukturou. Tato polymerizační vlastnost souvisí s různou reaktivností aminových zbytků v poloze 2, 4 a 6.<sup>18</sup>

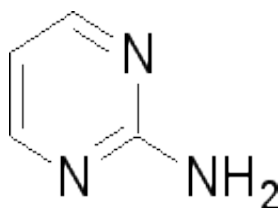
Z dostupných informací je známo, že 2,4,6-triaminopyrimidin byl použit jako

výchozí látka pro syntézu řady nových sloučenin, například 5-nitroso-2,4,6-triaminopyrimidinu<sup>19</sup>, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidinu.<sup>20</sup> Velmi důležitou interakcí 2,4,6-triaminopyrimidinu jsou vodíkové vazby, jejich klíčová role při molekulovém rozpoznávání byla diskutována např. u syntetického systému s kyselinou barbiturovou. Tento systém byl definován pomocí UV/VIS a FTIR a <sup>1</sup>H NMR spektroskopii v různých prostředích. Krystalové struktury soli barbiturové kyseliny a TAMP vykazují iontové interakce a vznik vodíkových vazeb v dimerních párech v pevném stavu.<sup>21</sup> Obdobná témata byla studována s karboxylovými kyselinami,<sup>22</sup> detailně zde byly definovány vazebné motivy.

*Tab. 1 Fyzikální vlastnosti 2,4,6-triaminopyrimidinu*

<b>Fyzikální vlastnosti</b>	<b>Látka</b>
Systematický název	2,4,6-triaminopyrimidin
Synonymum	2,4,6-pyrimidintriamin
Sumární vzorec	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub>
Barva	bílá až nažloutlá
Molární hmotnost [g.mol <sup>-1</sup> ]	125,1
Bod tání [°C]	246-252
Bod varu [°C]	531
Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,5
Protonizační konstanta pK <sub>a</sub> (1)	6,8
Rozpustnost ve vodě [g.l <sup>-1</sup> ]	36,5

## 2.4.2 2-aminopyrimidin



Obr. 2 Strukturní vzorec 2-aminopyrimidinu

2-aminopyrimidin (AMP) je důležitou sloučeninou v organokovové chemii, díky své schopnosti koordinovat se na kovová centra a vytvářet velmi stabilní řetězce spojené vodíkovými vazbami. 2-aminopyrimidin a jeho deriváty byly úspěšně použity ke konstrukci řady Ag(I) komplexů s dvěma jádry, tetranukleárních 1D a 2D struktur.<sup>23</sup>

2-aminopyrimidin je díky vodíkovým vazbám významný pro molekulové rozpoznávání, velmi významné je využití této schopnosti v oblasti genetiky.<sup>23</sup> Také je velmi důležitou molekulou pro rozpoznávání jak monokarboxylové tak dikarboxylové kyseliny, což vede k dobře definovaným supramolekulárním sítím v oblasti krystalového inženýrství.<sup>24</sup> Díky tomuto molekulovému rozpoznávání karboxylových kyselin se mohou tvořit různé zajímavé nadmolekulární sítě.<sup>25</sup>

2-aminoheterocyklický kruh obsahující dusíkový atom s hybridizací  $sp^2$  v poloze 1 kruhu krystalizuje v přítomnosti karboxylové kyseliny s 76% pravděpodobností, tak že obě skupiny budou tvořit dimer spojený vodíkovými vazbami. Pravděpodobnost se zvyšuje na 82% v případě přenosu protonu na dusíku heterocyklu, kdy se vytváří komplex organické soli. Tato vysoká úroveň předvídatelné interakce se uplatňuje při pochopení procesů molekulárního rozpoznávání, při napodobování biologických funkcí<sup>26</sup> a také při navrhování syntetických materiálů a různých supramolekulárních struktur, které vznikají díky vodíkovým interakcím.

Supramolekulární chemie a krystalové inženýrství je rychle se rozvíjející oblast chemického výzkumu pro své univerzální využití v materiálovém výzkumu, ale i v oblasti molekulární biologie a farmacie.<sup>24</sup> Supramolekulární uspořádání je ústředním tématem designu nových pevných struktur s neobvyklými vodivostmi, elektrickými, nelineárními

optickými nebo magnetickými vlastnostmi.<sup>27</sup>

Komplexy 2-aminopyrimidinu s kyselinou benzoovou byly konkrétně studovány k přípravě nových nosičů pro podávání léků. Význam molekulového rozpoznávání tkví především v tom, že mnoho molekul léčiv obsahuje karboxylové skupiny.<sup>25</sup> Vzájemné rozpoznávání 2-aminopyrimidinu a karboxylových kyselin, jak např. kyseliny tereftalové<sup>28</sup>, kyseliny p-fenylendioctové<sup>29</sup>, kyseliny fumarové<sup>27</sup> je možné pomocí vytváření cyklických 8-nebo 9-členných kruhů ve vznikajících kokrystalech.<sup>28</sup> 2-aminopyrimidin kokrytalizací s 3,3,3-trifenypropanovou kyselinou vytváří bimolekulárním sloučeniny<sup>30</sup> a kokrystaly tvoří i s dioly.<sup>31</sup>

Z analýzy kokrystalů vzniklých z tetraedrických aniontů kyselin a aminoaromatické základny byla odvozená obecná pravidla pro „packing“ krystalů s vodíkovými vazbami.<sup>32</sup>

2-aminopyrimidin a jeho deriváty poskytují reakci s dusičnanem stříbrným koordinační polymery. Koordinační polymery často obsahují velké póry nebo kanály a proto byly studovány pro potenciální aplikace v oblasti sorpce zemního plynu, iontové výměny a katalýzy.<sup>33</sup> Možná aplikace koordinačních polymerů je též v luminiscenci a nelineární optice.<sup>23</sup>

2-aminopyrimidin jako ligand vytváří mononukleární komplexy s Ni(II) a Co(II). Tyto komplexy byly charakterizovány rentgenovou difrakcí a IR spektroskopií. Připravené sloučeniny jsou izostrukturální a jejich struktury jsou stabilizovány vodíkovými vazbami a  $\pi$ - $\pi$  interakcemi mezi kruhy AMP. Změna prostorové koordinace vede ke solvatochromismu o čemž svědčí UV/VIS studie v různých rozpouštědlech.<sup>34</sup>

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti 2,-aminopyrimidinu

Fyzikální vlastnosti	Látka
Systematický název	2-aminopyrimidin
Synonymum	2-pyrimidinamin
Sumární vzorec	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>
Barva	bílá
Molární hmotnost [g.mol <sup>-1</sup> ]	95,1
Bod tání [°C]	122-126
Bod varu [°C]	158

## 2.5 Použité anorganické kyseliny

Použité anorganické oxokyseliny jsou z 5., 6. a 7. hlavní podskupiny periodické tabulky. Jejich fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3 Fyzikální vlastnosti použitých anorganických kyselin

Fyzikální vlastnosti	Látka				
Systematický název	kyselina chloristá	kyselina dusičná	kyselina sírová	kyselina fosforitá	kyselina fosforečná
Sumární vzorec	$\text{HClO}_4$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
Barva	Bezbarvá kapalina	Bezbarvá kapalina	Bezbarvá kapalina	Bezbarvá krystalická látka	Bezbarvá krystalická látka
Molární hmotnost [g.mol <sup>-1</sup> ]	100,5	63,0	98,1	82,0	98,0
Bod tání [°C]	-101,6	-42	10,4	73,6	213
Bod varu [°C]	39	83	290(100%)	200	255,3
Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,8 (20 °C) ,	1,5(60% roztok)	1,8 (20 °C)	1,8 (20°C)	1,8(18°C)
Disociační konst. pKa(1) pKa(2) pKa(3)	-10	-2	-3 1,9	1,8 6,2	2,2 7,2 12,7
Rozpuštnost ve vodě [g.l. <sup>-1</sup> ]	Neomezeně mísitelná	Neomezeně mísitelná	Neomezeně mísitelná	4760 (25,4°C)	Neomezeně mísitelná

## 2.6 Cíl bakalářské práce

Cílem této bakalářské práce je prostudování vybraných systémů z hlediska přípravy a charakterizace vznikajících krystalických látek jako potenciálních materiálů pro NLO. Studium je zaměřeno na soli sloučenin 2-aminopyrimidinu a 2,4,6-triaminopyrimidinu s vybranými anorganickými kyselinami (tj. s kyselinou chloristou, dusičnou, sírovou, fosforitou a fosforečnou). Kromě charakterizace připravených krystalů metodami rtg. difrakce a vibrační spektroskopie, jsou u vhodných materiálů studovány i nelineární optické vlastnosti.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Seznam chemikálií

2-aminopyrimidin ( $\geq 97\%$ , Aldrich)

2,4,6-triaminopyrimidin ( $\geq 98\%$ , Aldrich) – šarže I. (bílá barva)

2,4,6-triaminopyrimidin (97%, Aldrich) – šarže II. (nažloutlá barva)

kyselina chloristá (p.a., Lachema)

kyselina dusičná (p.a., Lachema)

kyselina sírová (p.a., Lachema)

kyselina fosforitá ( $\geq 99\%$ , Aldrich)

kyselina fosforečná (p.a., Lachema)

ethanol (p.a., Lachema)

bromid draselný (pro spektroskopii, Merck)

### 3.2 Použité metody měření

#### *Infračervená spektroskopie*

Měření vzorků byla provedena na FTIR spektrometru Nicolet 6700. Měření probíhalo ve střední IR oblasti v rozsahu vlnočtů  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$ , (Happ-Genzelova anodizace). Vzorek se ředil s neabsorbujícím KBr (cca 1:10) a byl měřen technikou difúzního obrazu (DRIFTS). Pro měření vzorků byly také použity metody nujolové a fluorolubové suspenze. Výsledná spektra byla zpracována programem OMNIC 7.1.<sup>35</sup>

#### *Ramanova spektroskopie*

Polykrystalické vzorky byly měřeny pomocí FT Ramanova modulu Nexus Nicolet připojeného k FTIR spektrometru Nicolet 6700 (rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$ ,  $100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ , Nd:YVO<sub>4</sub> excitační laser  $\lambda = 1064\text{ nm}$ , Happ-Genzelova anodizace).

#### *RTG difrakce – monokrystalová*

Monokrystalické vzorky byly měřeny monokrystalickým difraktometrem Enraf Nonius Kappa CCD s grafitovým monochromátorem (MoK $\alpha$ ) a kryostatem firmy Oxford

Cryosystems. Vodíkové atomy na atomech dusíku a kyslíku byly nalezeny na diferenční Fourierově mapě a isotropně upřesněny. Data byla naměřena a zpracována programem COLLECT<sup>36</sup> a DENZO,<sup>37</sup> následné řešení struktur bylo provedeno programy SIR92<sup>38</sup> a SHELXL973.<sup>39</sup>

### ***RTG difrakce – prášková***

Práškové difraktogramy byly měřeny na difraktometru Xpeat PRO MPD firmy PANalytical s Cu lampou (CuK $\alpha$ ).

### ***Měření SHG***

Práškový vzorek (velikost krystalitů 100-150  $\mu\text{m}$ ) byl umístěn na optické lavici ve skleněné kyvetě a ozařován femtosekundovým Ti-safirovým laserem Spectra Physics Tsunami ( $\lambda = 810 \text{ nm}$ , puls 80 fs, opakovací frekvence 82 Mhz). Intenzita SHG signálu při vlnové délce 405 nm byla měřena mřížkovým spektrometrem s diodovým plošným detektorem (InstaSpec II - Oriol, integrační doba 15 s). Hodnota účinnosti generování druhé harmonické frekvence byla vztažena na běžně používané standardy KDP a močovinu.

## **3.3 Příprava krystalizačních roztoků**

Krystalizační roztoky byly připraveny smísením báze s roztokem kyseliny (2 mol/dm<sup>-3</sup>) a postupným přidáváním malých množství vody za současného míchání, dokud se báze zcela nerozpustila. Pouze při přípravě roztoků s kyselinou fosforitou, která je v pevném stavu, byla báze nejdříve rozpuštěna ve vodě a až poté k ní bylo přidáno určené množství kyseliny. Krystalizace probíhaly volným odpařováním rozpouštědla za laboratorní teploty a přístupu vzduchu. Poměry kyseliny a báze byly voleny s ohledem na předpokládanou stechiometrii očekávaných solí (viz tab.8, 9 )



## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Charakterizace systémů

Pro charakterizaci vzniklých krystalických sloučenin byla použita infračervená a Ramanova spektroskopie a sloučeniny byly definovány RTG strukturní analýzou.

Tabulka 4 shrnuje sloučeniny získané od 2-aminopyrimidinu.

Tab.4 Charakterizace připravených materiálů s AMP

Báze	Kyselina	Směšovací poměr	Vzniklá sloučenina
AMP	HClO <sub>4</sub>	1:1	AMPAMP(1+)ClO <sub>4</sub>
		1:2	AMP(1+)ClO <sub>4</sub>
		2:1	AMPAMP(1+)ClO <sub>4</sub>
AMP	HNO <sub>3</sub>	1:1	AMP(1+)NO <sub>3</sub>
		1:2	AMP(1+)NO <sub>3</sub>
		2:1	AMP(1+)NO <sub>3</sub> + AMP
AMP	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	AMP(1+)HSO <sub>4</sub>
		1:2	AMP(1+)HSO <sub>4</sub>
		2:1	[AMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
AMP	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1:1	AMP(1+)H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>
		1:2	AMP(1+)H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>
		2:1	AMP(1+)H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>
AMP	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	AMP (1+)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
		1:2	AMP (1+) H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
		2:1	AMP (1+) H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O

-tučně jsou označeny již dříve prostudované sloučeniny

#### 4.1.1 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou chloristou

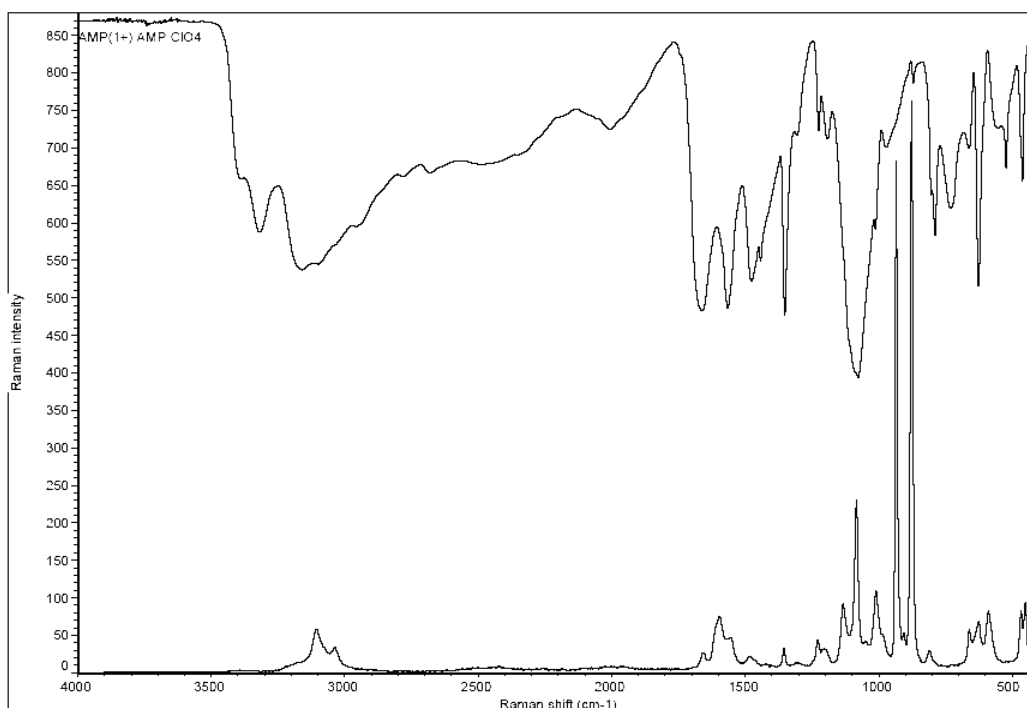
Ve vodném systému AMP + HClO<sub>4</sub> byly studovány tři krystalizační poměry (viz tab. 5) a vznikly zde dva produkty AMPAMP(1+)ClO<sub>4</sub> a AMP(1+)ClO<sub>4</sub>. Struktury obou produktů byly již dříve publikovány.<sup>40, 41</sup>

V následujícím oddílu je uvedena stručná charakterizace takto vzniklých produktů

### ***Chloristan 2-aminopyrimidin 2-aminopyrimidinia(1+)***

První produkt vznikající v systémech s poměrem báze : kyselina 1 : 1 a 2 : 1 byl definován práškovou RTG difrakcí jako AMP.AMP(1+)ClO<sub>4</sub>. Tato struktura je již známá byla diskutovaná v literatuře.<sup>41</sup>

Obrázek 3 ukazuje infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



*Obr. 3 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum AMP.AMP(1+)ClO<sub>4</sub>*

Odečtené hodnoty vlnočtů:

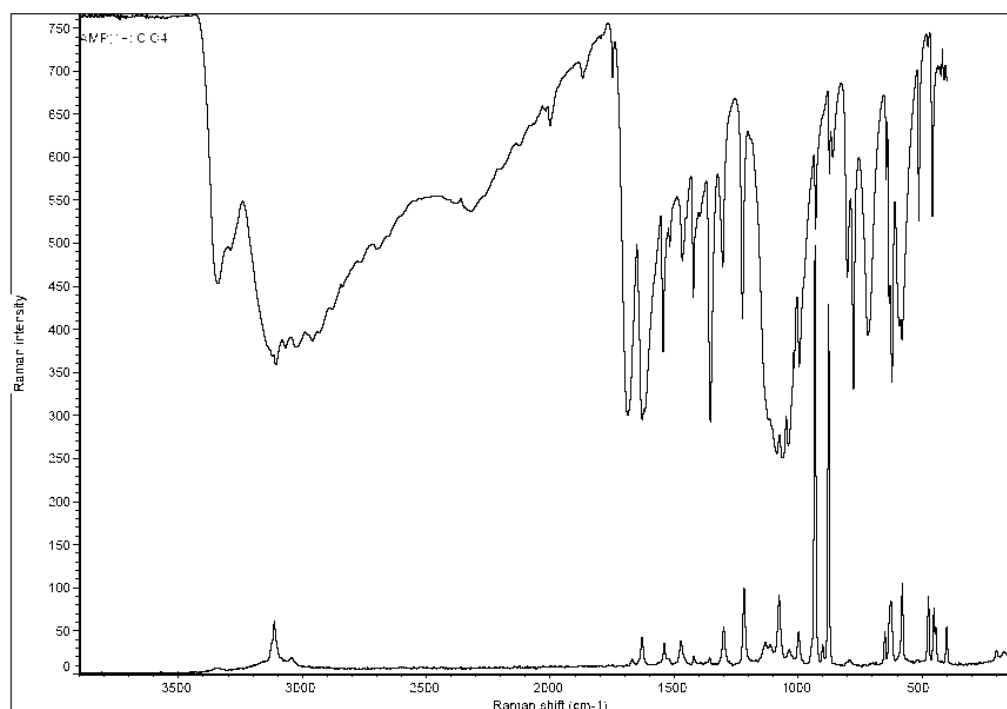
**IR:** 3319m, 3164m, 2679w, 2004ws, 1661s, 1567s, 1477m, 1443w, 1352s, 1225m, 1192m, 1077vs, 1012w, 971m, 870w, 803m, 731m, 661w, 626s, 523,m, 461m

**Raman:** 3106m, 1658w, 1595m, 1484w, 1355w, 1228w, 1133m, 1083m, 1010m, 935vs, 906w, 877vs, 810w, 661w, 625w, 589m, 467w, 450m, 408w, 224m, 161m

### ***Chloristan 2-aminopyrimidinia(1+)***

U druhého produktu krystalizujícího v poměru báze : kyselina 1 : 2 byl získán vhodný monokrystal a tak mohl být definován RTG strukturní analýzou jako AMP(1+)ClO<sub>4</sub>. I tato struktura byla již dříve publikována.<sup>42</sup>

Naměřené infračervené a Ramanovo spektrum AMP(1+)ClO<sub>4</sub> je zobrazeno na obrázku 4. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



*Obr. 4 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum AMP(1+)ClO<sub>4</sub>*

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3341m, 3108m, 3068w, 3026w, 2959w, 2320w, 2001w, 1869w, 1749w, 1686s, 1629s, 1545m, 1518w, 1466m, 1423m, 1353s, 1304m, 1224m, 1085vs, 1062vs, 1039vs, 1015w, 995m, 929m, 873w, 860m, 801m, 776s, 719s, 644w, 632w, 621s, 581s, 513m, 458m

**Raman:** 3114m, 1630m, 1540m, 1472m, 1420w, 1375w, 1301m, 1218m, 1132m, 1077m, 1036w, 998m, 932vs, 901w, 877vs, 792w, 650m, 626m, 580m, 475m, 452m, 444m, 400m, 199w, 140w

#### 4.1.2 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou dusičnou

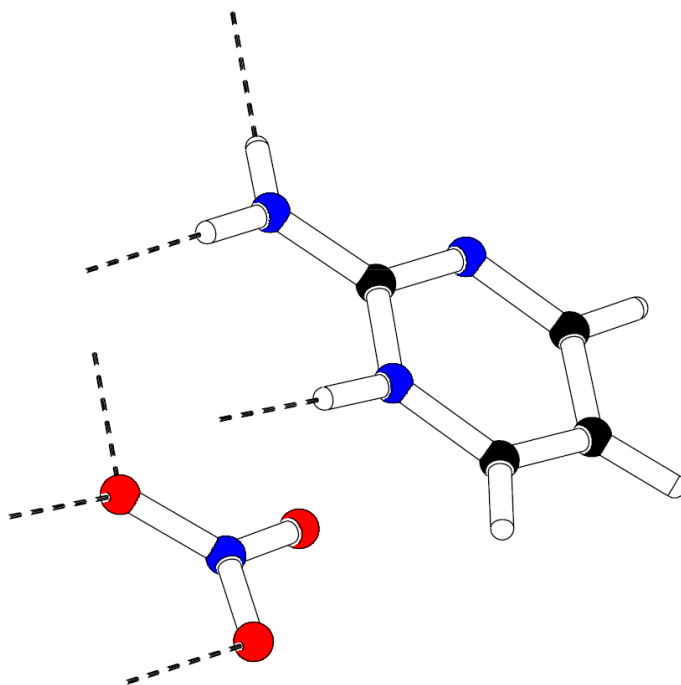
Ve vodném systému AMP + HNO<sub>3</sub> byly studovány tři krystalizační poměry (viz tab. 4), za vzniku jednoho produktu AMP(1+)NO<sub>3</sub>.

V následujícím oddílu je uvedena charakterizace takto vzniklého produktu.

##### *Dusičnan 2-aminopyrimidinia(1+)*

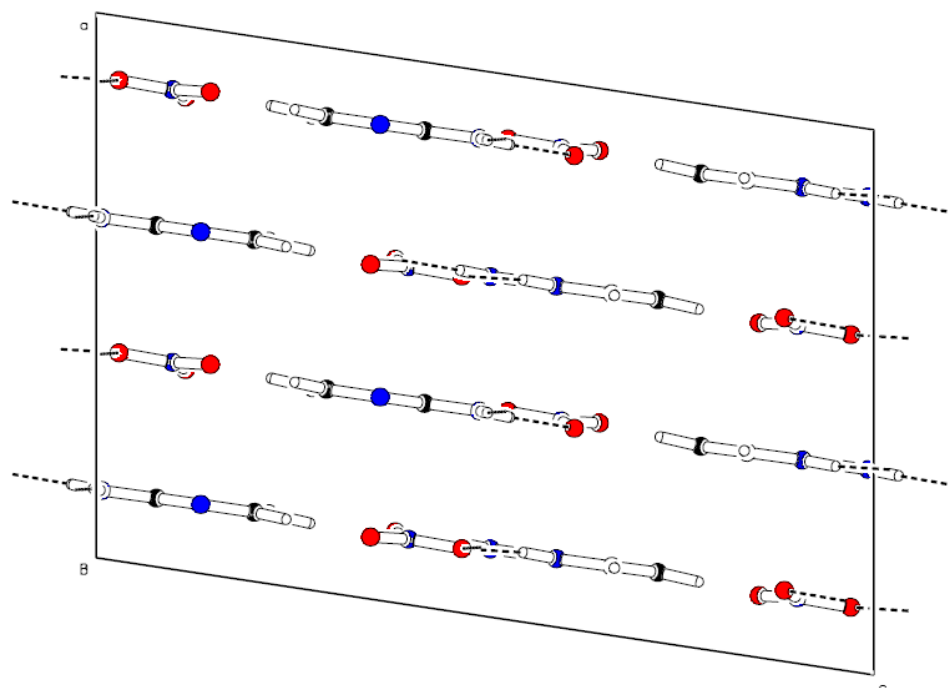
Produkt vznikající v systémech s poměrem báze : kyselina 1 : 1 , 1 : 2 byl definován monokrystalovou RTG strukturní analýzou jako AMP(1+)NO<sub>3</sub>. Tato sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě C<sub>2/c</sub>. Na obrázku 5 a 6 jsou znázorněny strukturní jednotky a uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury AMP(1+)NO<sub>3</sub>. Je zjevné, že struktura je tvořena kationty 2-aminopyrimidinia(1+) a anionty kyseliny dusičné vzájemně provázané systémem vodíkových vazeb.

Naměřené infračervené a Ramanovo spektrum AMP(1+)NO<sub>3</sub> je uvedeno na obrázku 7. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.

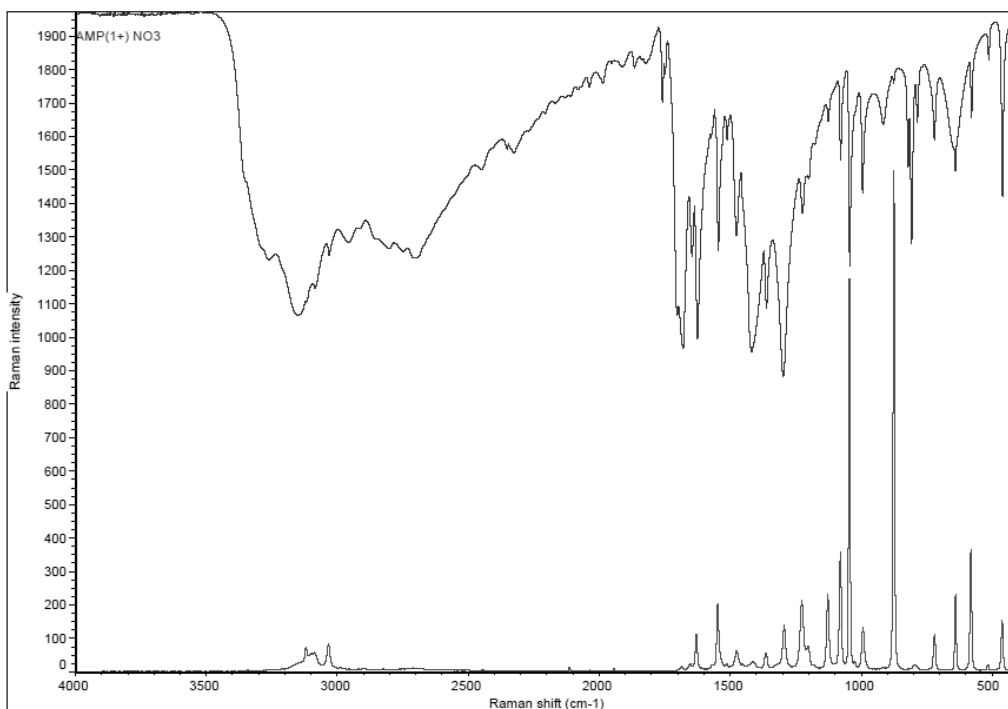


Obr. 5 Stavěbní jednotky krystalové struktury AMP(1+)NO<sub>3</sub>

(barevné označení atomů N, C, O). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 6 Uspořádaní atomů v elementární buňce krystalové struktury AMP(1+)NO<sub>3</sub> (barevné označení atomů N, C, O). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 7 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum AMP(1+)NO<sub>3</sub>

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3261w, 3153m, 3084w, 3031w, 2957m, 2799w, 2710m, 2351w, 2328w, 2038w, 1987w, 1865w, 1758m, 1748w, 1703w, 1680vs, 1646m, 1626vs, 1545s, 1476m, 1418vs, 1362s, 1297vs, 1224m, 1126w, 1079m, 1044s, 994m, 916m, 821m, 808s, 786w, 720m, 640m, 579m, 513w, 460s

**Raman:** 3120w, 3034m, 1629m, 1547m, 1475w, 1413w, 1363m, 1294m, 1227m, 1127m, 1079s, 1045vs, 993m, 875vs, 720m, 639m, 581m, 462m, 395w, 208m, 144m

### 4.1.3 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou sírovou

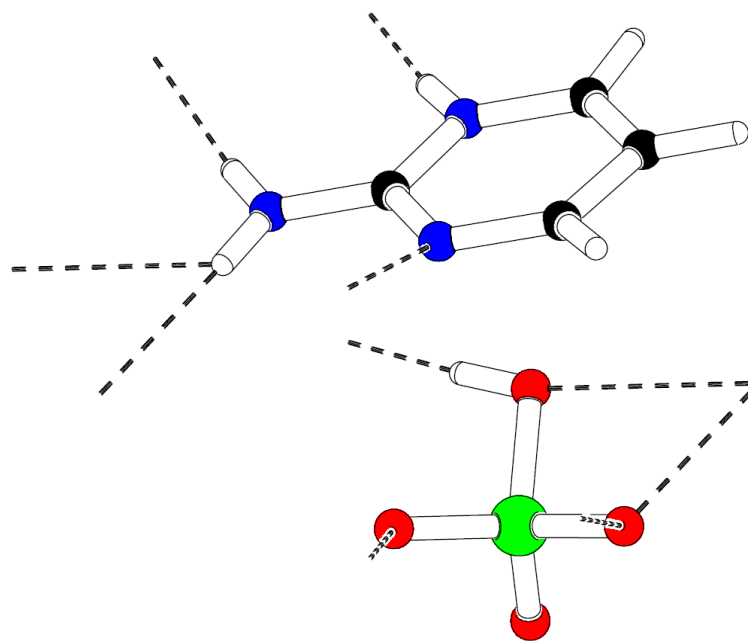
Ve vodném systému AMP + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byly studovány tři krystalizační poměry (viz tab. 4) a vznikly zde dva produkty AMP(1+)HSO<sub>4</sub> a [AMP(+1)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

V následujícím oddílu je uvedena charakterizace takto vzniklých nových materiálů.

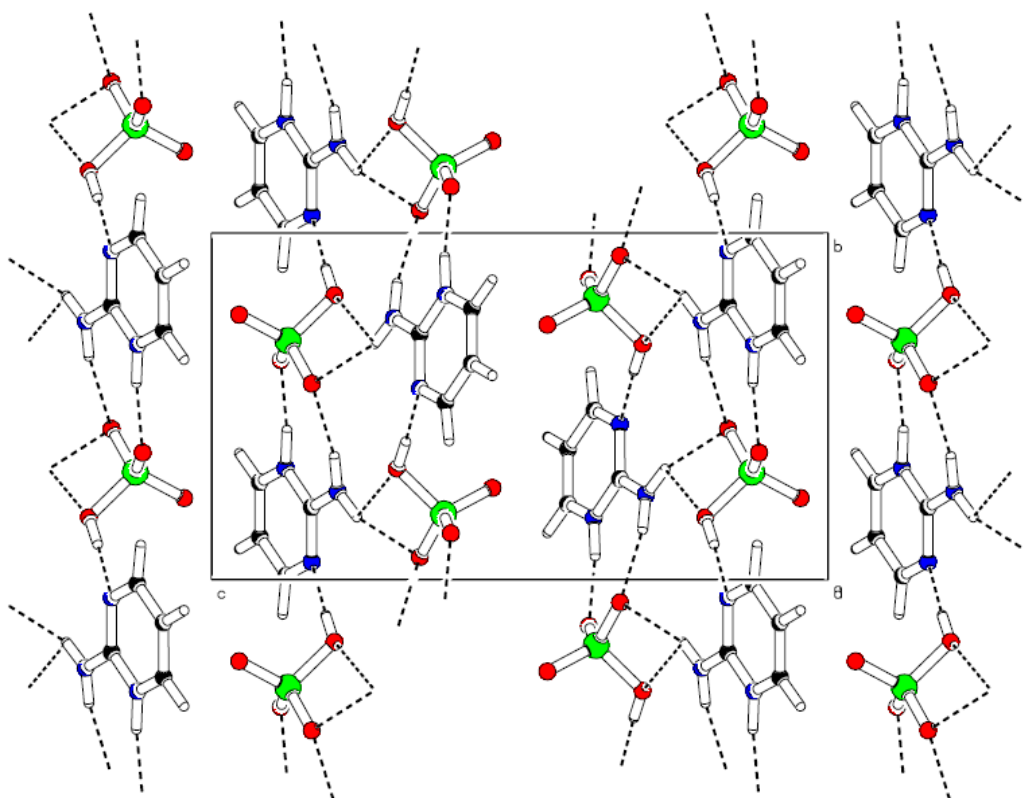
#### *Hydrogensíran 2-aminopyrimidinia(1+)*

První produkt krystalizující v poměrech báze : kyselina 1 : 1 , 1 : 2 byl definován monokrystalovou RTG strukturní analýzou jako AMP(1+)HSO<sub>4</sub>. Tato sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1/c</sub>. Obrázky 8 a 9 objasňují představu o uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury AMP(1+)HSO<sub>4</sub>, která je tvořena kationty 2-aminopyrimidinia(1+) a hydrogensíranovými anionty vzájemně propojenými systémem vodíkových vazeb.

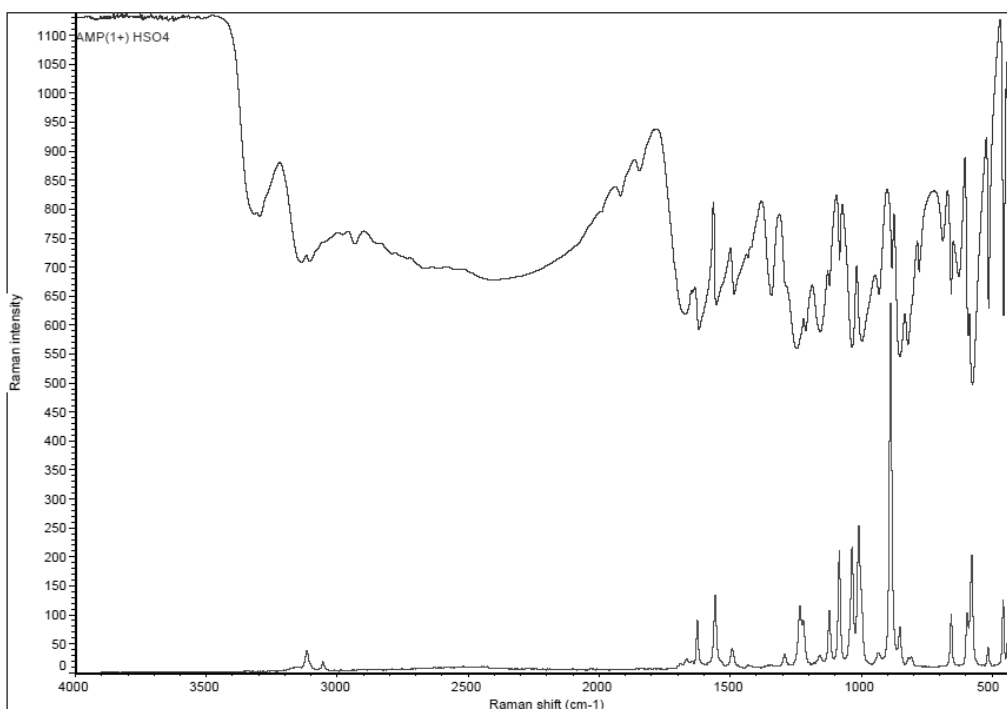
Obrázek 10 ukazuje infračervené a Ramanovo spektrum AMP(1+)HSO<sub>4</sub>. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



Obr. 8 Stavební jednotky krystalové struktury AMP(1+)HSO<sub>4</sub>  
 (barevné označení atomů N, C, O, S). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 9 Uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury AMP(1+)HSO<sub>4</sub>  
 (barevné označení atomů N, C, O, S). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 10 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum AMP(1+)HSO<sub>4</sub>

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3296m, 3138m, 3103w, 2933w, 2413mb, 1920w, 1846w, 1671m, 1620s, 1552m, 1485m, 1344m, 1344m, 1246s, 1212w, 1157m, 1121w, 1082m, 1035s, 997s, 932m, 882m, 852s, 822s, 779m, 688m, 656m, 627m, 591w, 575vs, 513s, 456s, 436m, 424w

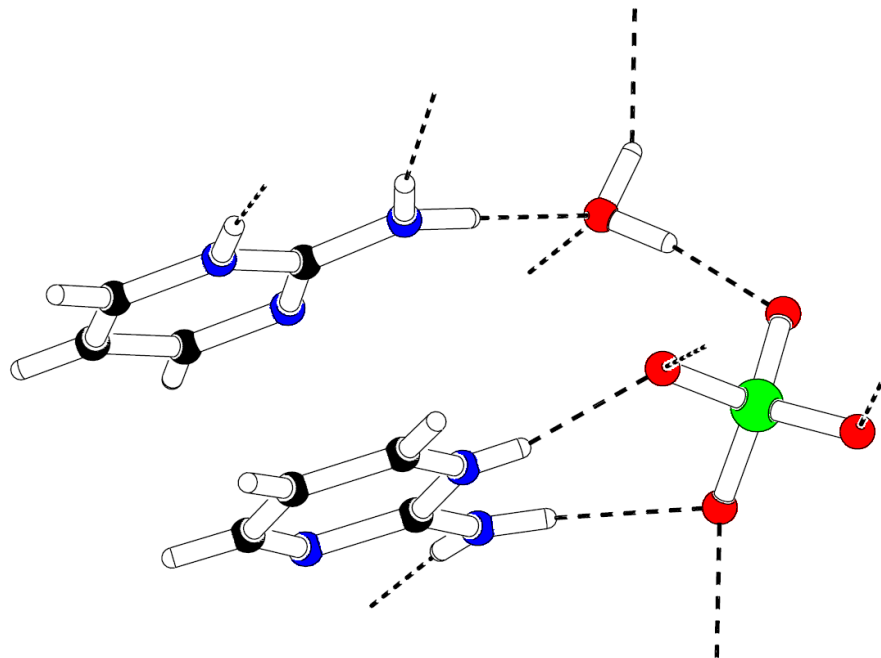
**Raman:** 3116m, 3055w, 1666w, 1626m, 1557m, 1493m, 1292w, 1234m, 1221w, 1159w, 1121m, 1083s, 1034s, 1009s, 936w, 888vs, 853m, 809w, 656m, 595m, 578s, 515m, 458m, 438m, 424m, 404m, 222w, 182w, 161m, 145w

### ***Monohydrát síranu bis[2-aminopyrimidinia(1+)]***

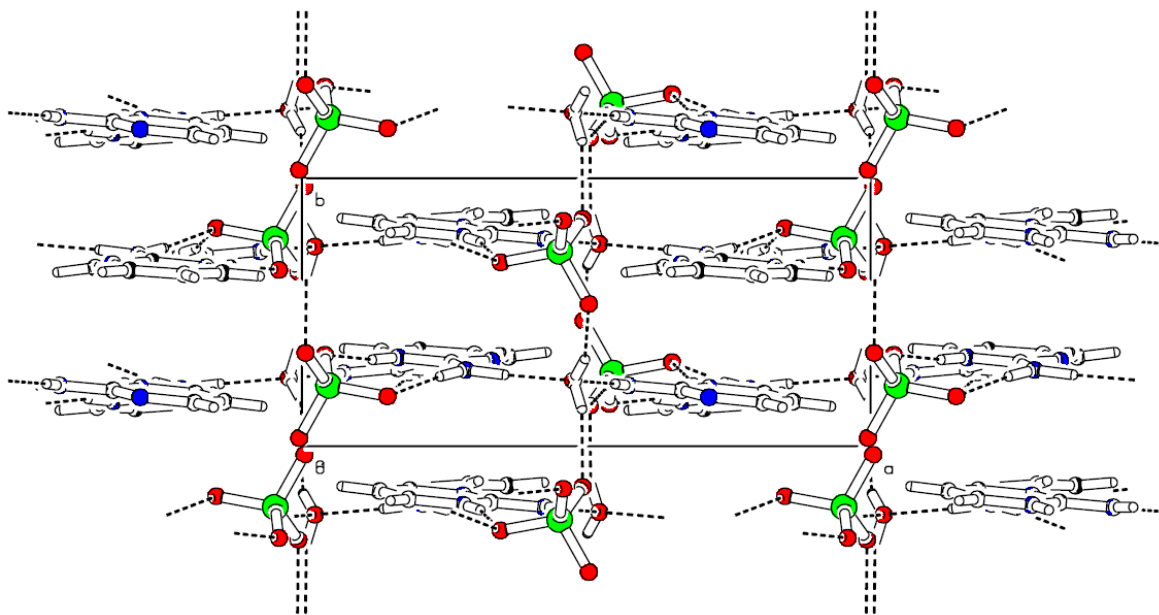
Druhý produkt krystalizující v poměru báze : kyselina 2 : 1 byl definován monokrystalovou RTG strukturní analýzou jako [AMP(+)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1/n</sub>. Na obrázku 11 a 12 je znázorněna strukturní jednotka a uspořádání atomů v elementární buňce [AMP(+)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Je z nich patrné, že struktura je tvořena kationty 2-aminopyrimidinia(1+), anionty kyseliny sírové a molekulami vody vzájemně provázanými systémem vodíkových vazeb.



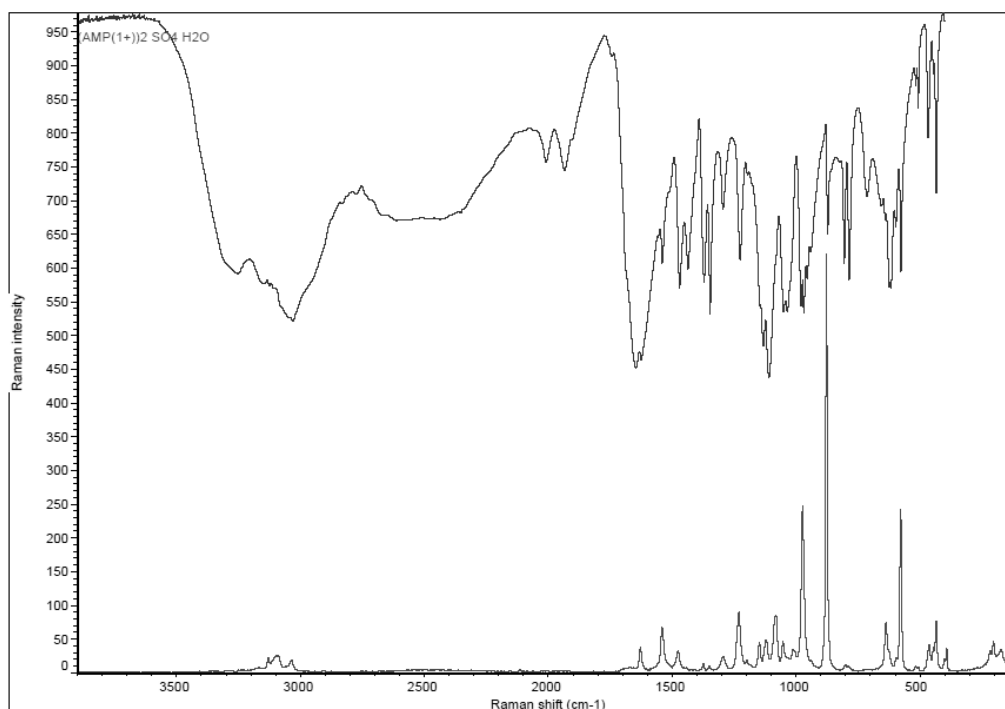
Obrázek 13 ukazuje infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



Obr. 11 Stavěbní jednotky krystalové struktury  $[AMP(+)]_2SO_4 \cdot H_2O$  (barevné označení atomů N, C, O, S). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 12 Uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury  $[AMP(+)]_2SO_4 \cdot H_2O$  (barevné označení atomů N, C, O, S). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 13 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a Ramanovo spektrum  $[AMP(+1)]_2SO_4 \cdot H_2O$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3254m, 3031m, 2613mb, 2008m, 1934m, 1645s, 1624m, 1540m, 1470m, 1436m, 1371m, 1347m, 1295m, 1225m, 1132m, 1109s, 1050m, 1035m, 979m, 969m, 955w, 872m, 805m, 785m, 714m, 617m, 597w, 577m, 507w, 467m, 434m

**Raman:** 3129w, 3090w, 3036w, 1628m, 1541m, 1476m, 1373w, 1294w, 1230m, 1148m, 1120m, 1082m, 1053w, 1012w, 974s, 877vs, 801w, 637m, 578s, 463w, 434m, 392m, 203m, 172w

#### 4.1.4 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou fosforitou

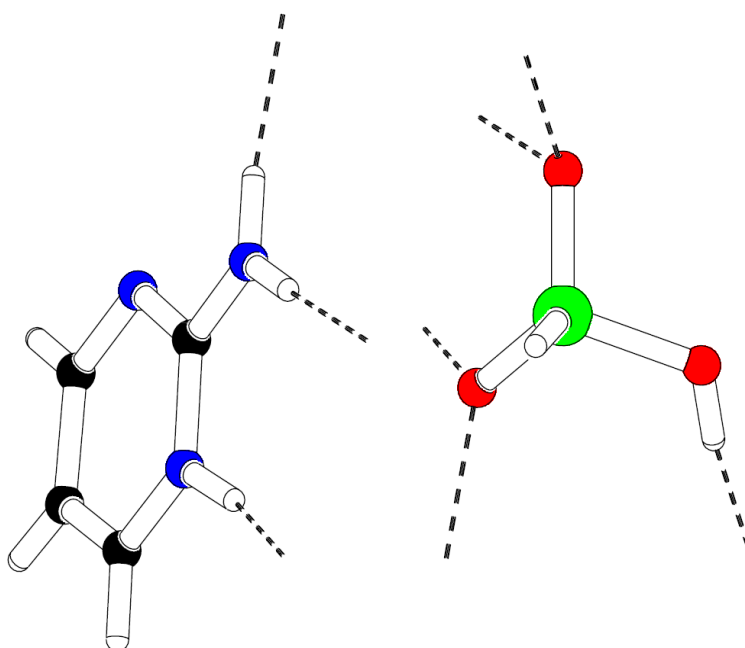
Ve vodném systému AMP +  $H_3PO_3$  byly studovány tři krystalizační poměry (viz tab. 5), z kterých vznikl jeden produkt  $AMP(1+)H_2PO_3$ .

V následujícím oddílu je uvedena charakterizace takto vzniklého produktu.

### ***Hydrogenfosforitan 2-aminopyrimidinia(1+)***

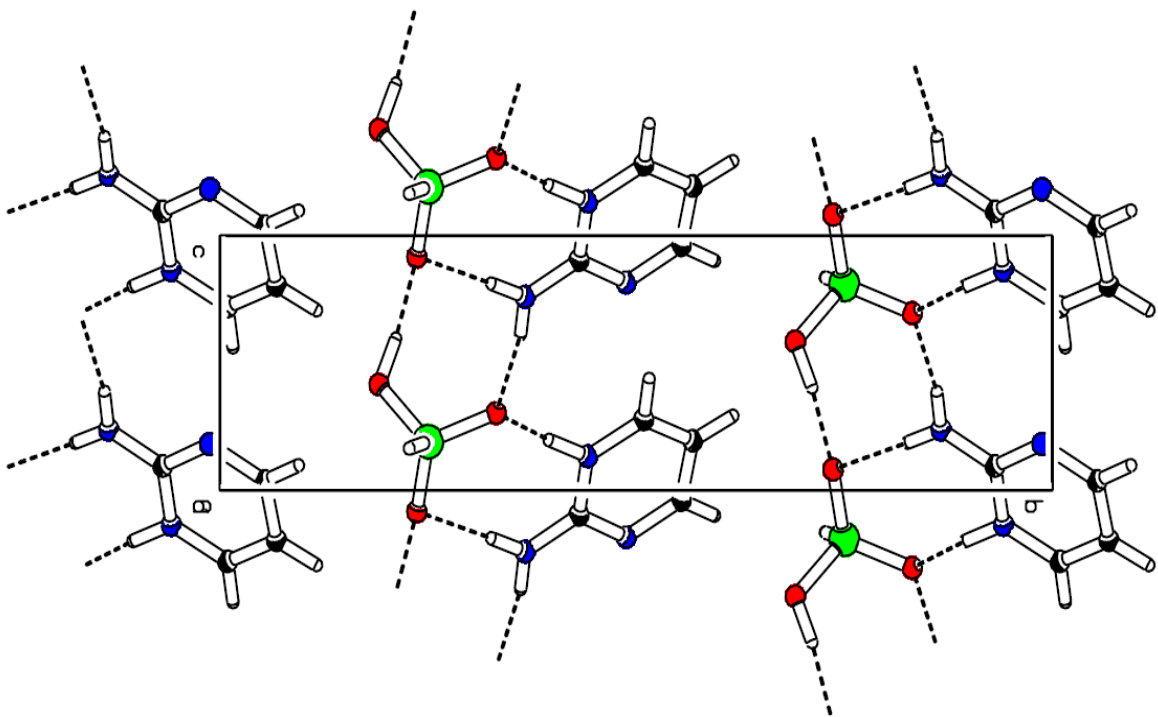
Produkt vznikající v systémech s poměrem báze : kyselina 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 byl definován na základě monokrystalové RTG strukturní analýzy jako AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>. Tato sloučenina krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1</sub>. Z obrázků 14 a 15 je patrné, že struktura této látky je tvořena kationty 2-aminopyrimidinia(1+) a hydrogenfosforitanovými anionty propojenými systémem vodíkových vazeb.

Naměřená infračervená a Ramanova spektra této sloučeniny jsou prezentována na obrázku 16. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.

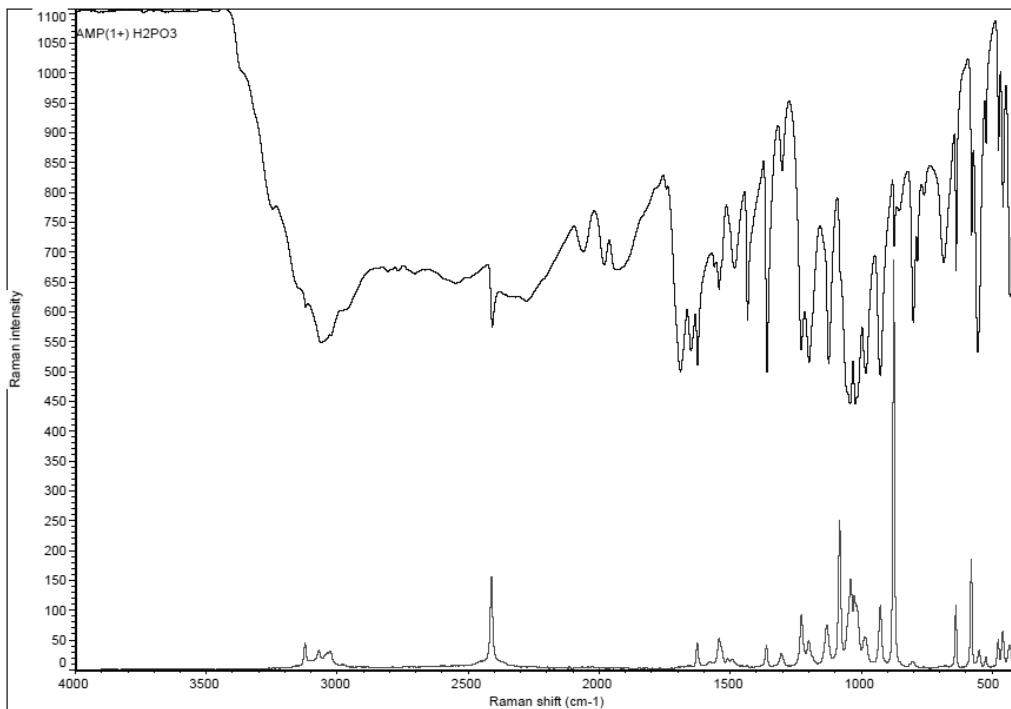


*Obr. 14* Stavěbní jednotky krystalové struktury AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>

(barevné označení atomů N, C, O, P). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 15 Uspořádaní atomů v elementární buňce krystalové struktury  $AMP(1+)H_2PO_3$  (barevné označení atomů N, C, O, P). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 16 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum  $AMP(1+)H_2PO_3$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3121w, 3064m, 2808w, 2767w, 2703w, 2548wb, 2409m, 2279w, 2061m, 1981m, 1927m, 1670s, 1651m, 1625m, 1560w, 1542m, 1482m, 1434m, 1359s, 1302m, 1228m, 1199s, 1124s, 1043s, 1022s, 982m, 927s, 874m, 855w, 801m, 785w, 760w, 685m, 637m, 578m, 555s, 523w, 475m, 450m, 432m

**Raman:** 3123m, 3071w, 3026w, 2412m, 1626m, 1542m, 1509w, 1362m, 1304m, 1228m, 1200m, 1131m, 1082m, 1039m, 1026w, 986w, 927m, 876vs, 802w, 639m, 579m, 549w, 524w, 477w, 459m, 433w, 404m, 217m, 143m

#### **4.1.5 Charakterizace systému 2-aminopyrimidin s kyselinou fosforečnou**

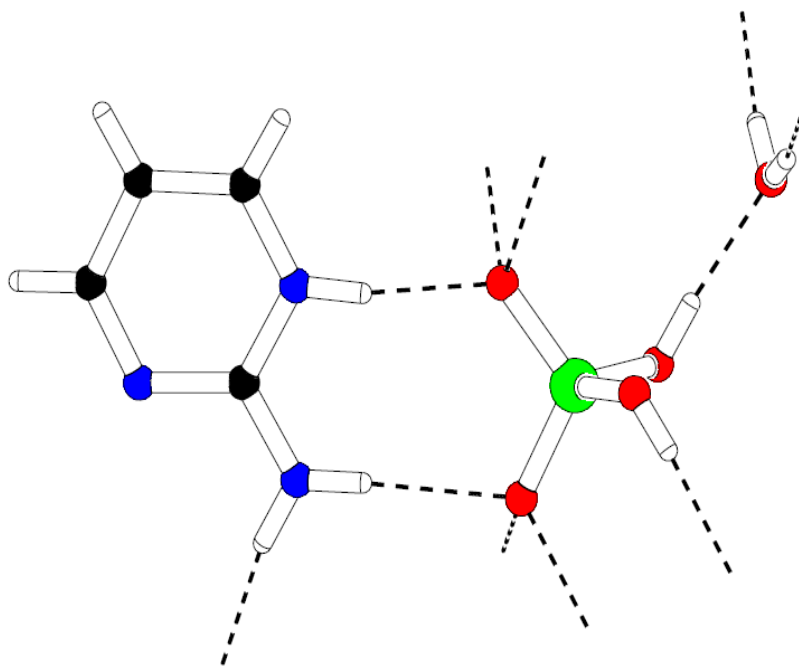
V tomto systému AMP + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bylo studováno pět krystalizačních poměrů (viz tab. 4), ze kterých vznikl jeden produkt AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

Níže je uvedena charakterizace nově vzniklého materiálu.

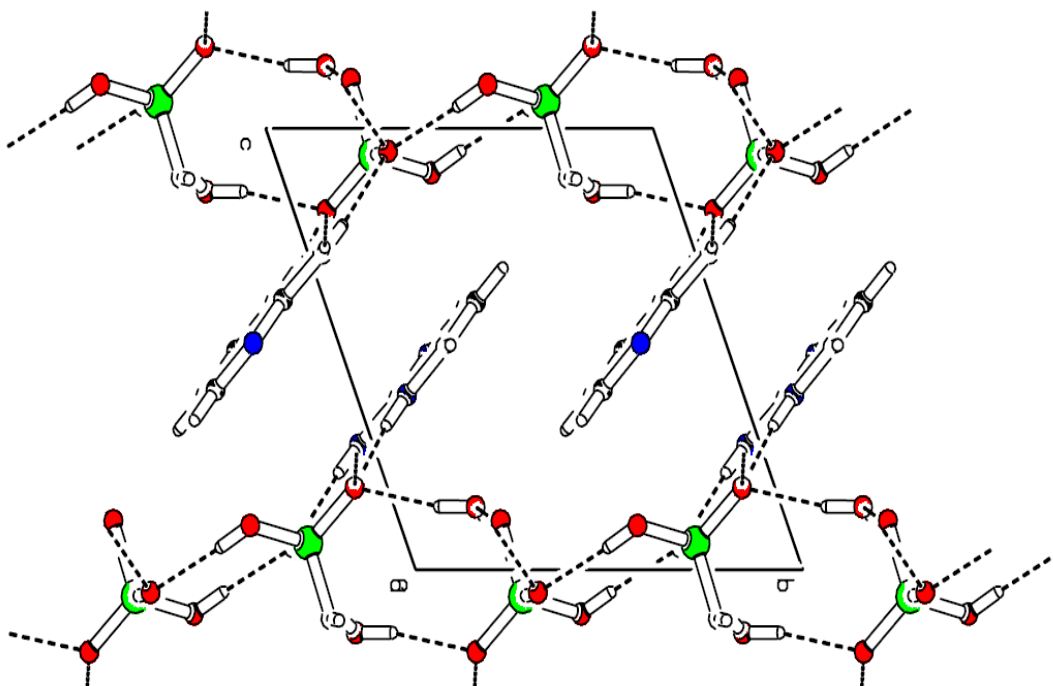
##### ***Monohydrát dihydrogenfosforečnanu 2-aminopyrimidinia(1+)***

Produkt vznikající v systémech s poměrem báze : kyselina v rozmezí 1 : 2 až 3 : 1 byl definován na základě monokrystalové RTG strukturní analýzy jako AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P-1. Z obrázků 17 a 18 je patrné, že struktura této látky je tvořena kationty 2-aminopyrimidinia(1+), dihydrogenfosforečnanovými anionty a molekulami vody vzájemně propojenými vodíkovými vazbami.

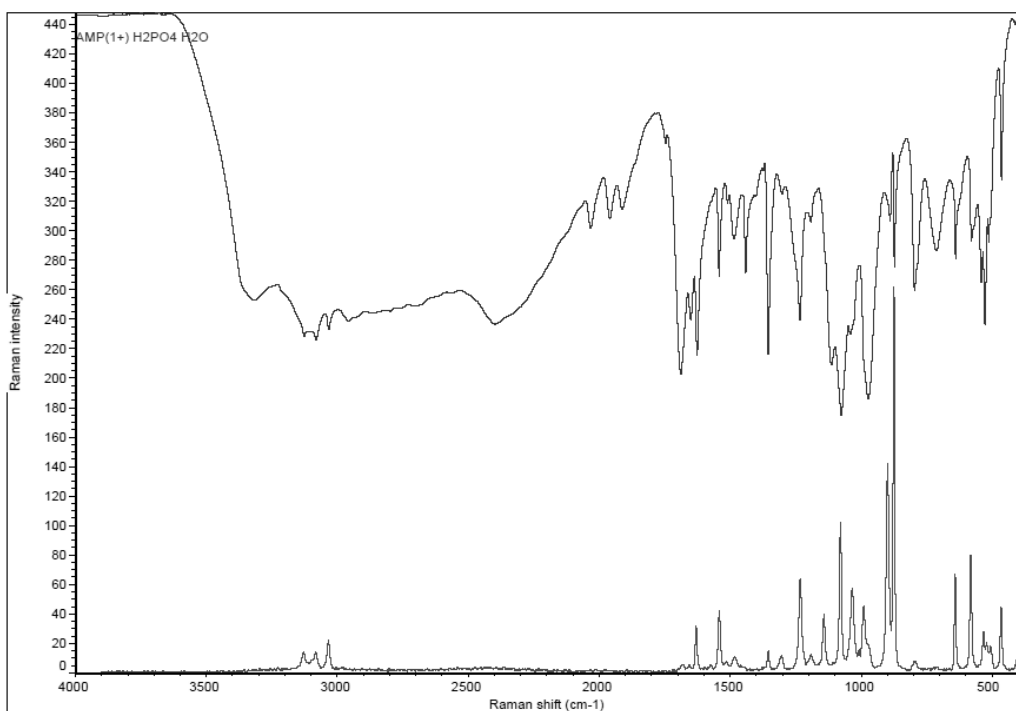
Obrázek 19 ukazuje infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



Obr. 17 Stavební jednotky krystalové struktury  $AMP(1+)H_2PO_4.H_2O$   
 (barevné označení atomů N, C, O, P). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 18 Uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury  $AMP(1+)H_2PO_4.H_2O$   
 (barevné označení atomů N, C, O, P). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 19 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum  $AMP(1+)H_2PO_4 \cdot H_2O$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3316m, 2127w, 3081w, 3032w, 2957w, 2398mb, 2033m, 1960m, 1912m, 1747w, 1689s, 1651m, 1627s, 11542m, 1501w, 1486m, 1441m, 1355s, 1302w, 1234m, 1192w, 1114m, 1076s, 1040w, 973s, 889m, 873m, 796m, 710m, 639m, 579m, 541w, 528m, 513w, 464m

**Raman:** 3129w, 3082w, 3034m, 1630m, 1542m, 1484w, 1354w, 1304w, 1233m, 1191w, 1142m, 1079s, 1034m, 1008m, 990m, 899s, 875vs, 794w, 641m, 581m, 532m, 521w, 506w, 465m, 396m, 377m, 274w, 201m, 178m, 142m

Tabulka 5 shrnuje sloučeniny získané od 2,4,6-triaminopyrimidinu.

Tab.5 Charakterizace připravených materiálů s TAMP

Báze	Kyselina	Směšovací poměr	Vzniklá sloučenina
TAMP	HClO <sub>4</sub>	1:1	TAMP(1+)ClO <sub>4</sub> *
			TAMPTAMP(1+)ClO <sub>4</sub> ♦
		1:2	TAMP(1+)ClO <sub>4</sub>
		2:1	TAMP
TAMP	HNO <sub>3</sub>	1:1	TAMP(1+)NO <sub>3</sub>
		1:2	TAMP(1+)NO <sub>3</sub>
		2:1	TAMP(1+)NO <sub>3</sub> + TAMP
TAMP	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	TAMP(2+)SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ♦
			[TAMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O *
		1:2	[TAMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
		2:1	[TAMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O

\* - označuje produkty připravené z I. šarže TAMP

♦ - označuje produkty připravené z II. šarže TAMP

2,4,6-triaminopyrimidin I. šarže má čistotu  $\geq 98\%$  a jeho barva je bílá a 2,4,6-triaminopyrimidin II. šarže má čistotu 97%, a jeho barva je nažloutlá. Je zajímavé, že tyto dvě šarže tvoří v určitých poměrech různé sloučeniny, jak je patrné z tabulky 5.

#### 4.1.6 Charakterizace systému 2,4,6-triaminopyrimidin s kyselinou chloristou

Ve vodném systému TAMP + HClO<sub>4</sub> byly studovány čtyři krystalizační poměry (viz tab. 5), ze kterých vykristalizovaly dva produkty TAMP(1+)ClO<sub>4</sub> a TAMPTAMP(1+)ClO<sub>4</sub>.

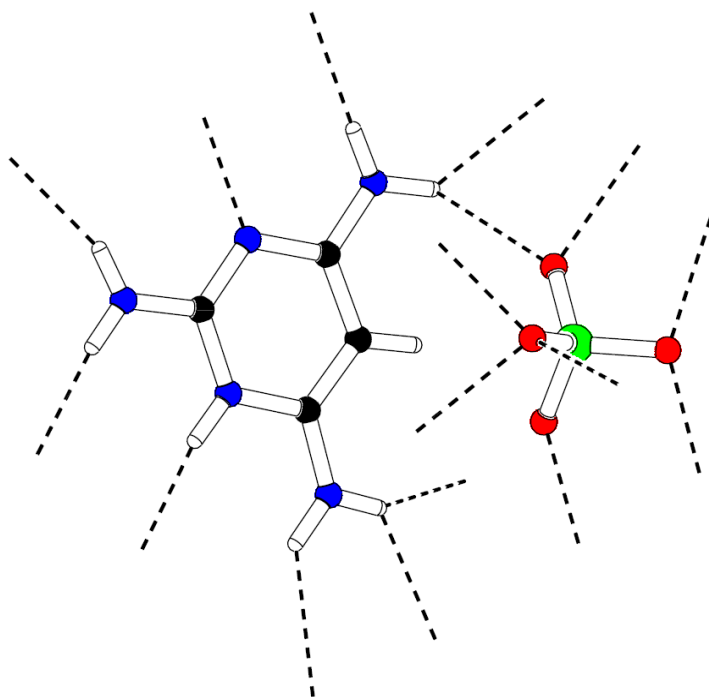
Níže je uvedena charakterizace nově vzniklých produktů.



### ***Chloristan 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)***

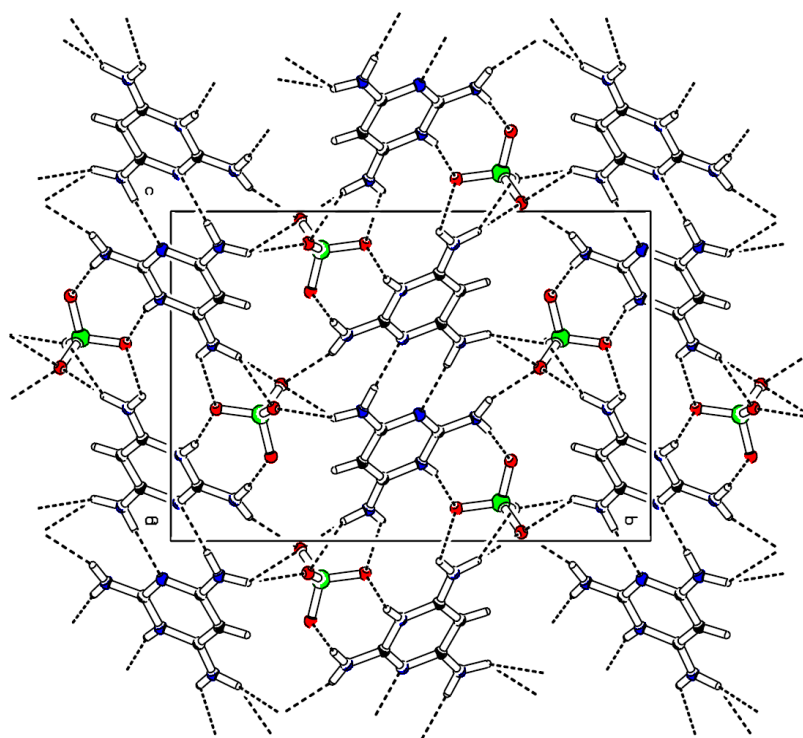
U prvního produktu krystalizujícího z roztoku s poměrem báze : kyselina 1 : 1 (I. šarže TAMP) a v poměru 1 : 2, 2 : 3 (obě šarže TAMP), byl definován na základě monokrystalové RTG strukturní analýzy jako TAMP(1+)ClO<sub>4</sub>. Tato sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1/c</sub>. Obrázky 20 a 21 zobrazují uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury TAMP(1+)ClO<sub>4</sub>, jenž je tvořena kationty 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+) a anionty kyseliny chloristé vzájemně provázanými systémem vodíkových vazeb.

Naměřené infračervené a Ramanovo spektrum TAMP(1+)ClO<sub>4</sub> je zobrazeno na obrázku 22. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.

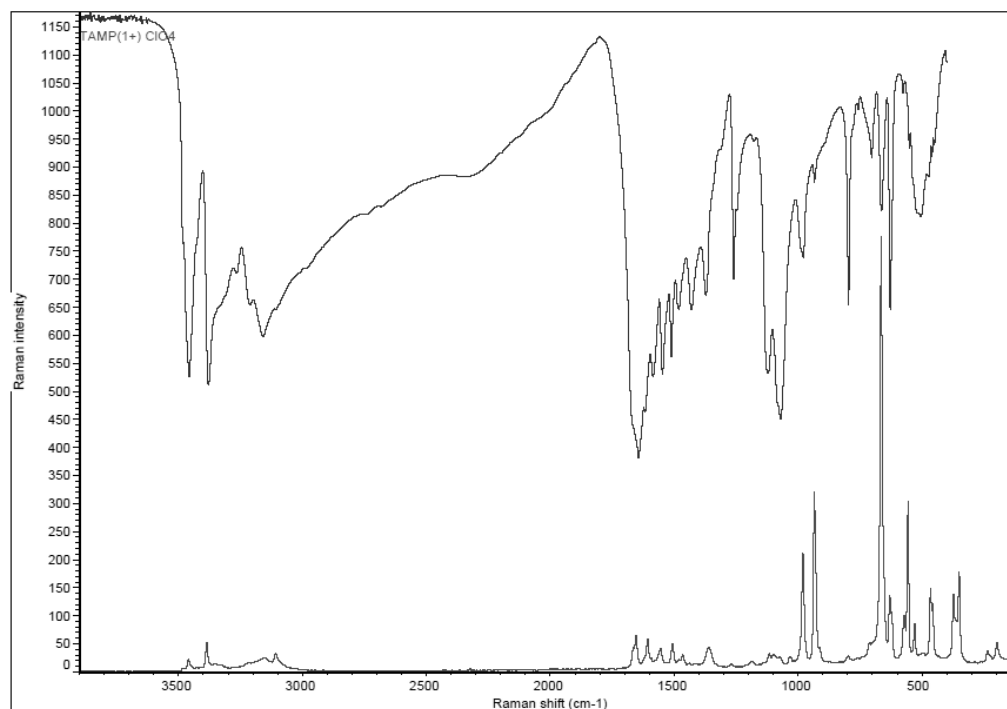


*Obr. 20 Stavěbní jednotky krystalové struktury TAMP(1+)ClO<sub>4</sub>*

(barevné označení atomů N, C, O, Cl). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 21 Uspořádaní atomů v elementární buňce krystalové struktury  $TAMP(1+)ClO_4$  (barevné označení atomů N, C, O, Cl). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 22 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum  $TAMP(1+)ClO_4$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

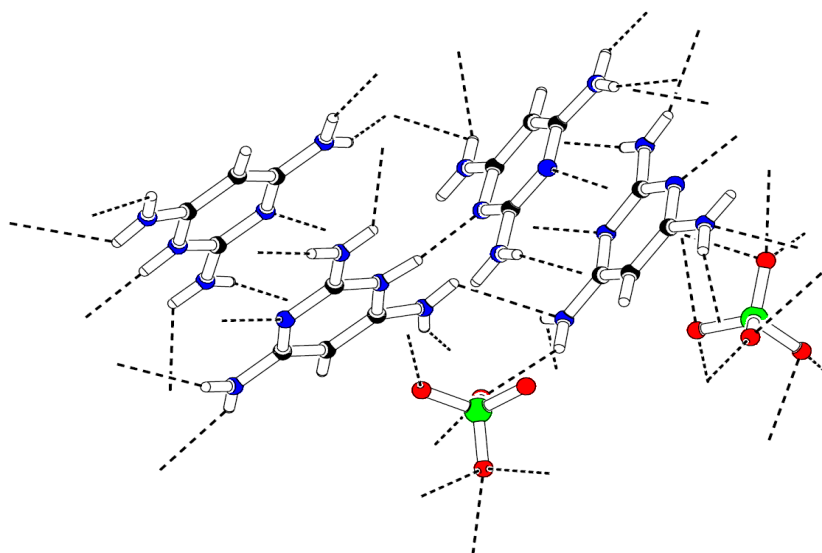
**IR:** 3457s, 3379s, 3266w, 3212w, 3160m, 1644vs, 1617w, 1585m, 1547m, 1511m, 1482m, 1431m, 1372m, 1260s, 1122m, 1070s, 978m, 934w, 796s, 702m, 663m, 628s, 576w, 551w, 505m, 459w

**Raman:** 3459w, 3386m, 3155w, 3108w, 1655m, 1607m, 1555m, 1506m, 1465w, 1362m, 1185w, 1116w, 1034w, 980m, 934s, 796w, 665vs, 630m, 572w, 556s, 529m, 465m, 457w, 373m, 350m, 236w, 197m

### ***Chloristan 2,4,6-triaminopyrimidin 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)***

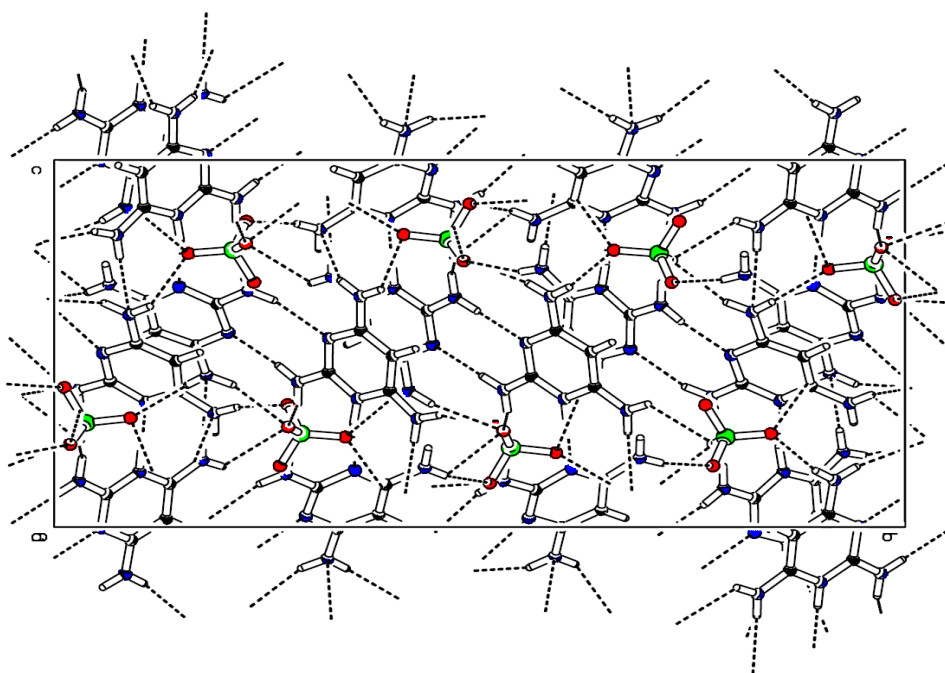
Druhý produkt vznikající v systémech s poměrem báze : kyselina 1 : 1 (II. šarže), byl definován též na základě monokystalové RTG strukturní analýzy jako TAMPTAMP(1+)ClO<sub>4</sub>. Tato sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1/c</sub>. Z obrázku 23 a 24 je patrné, že krystalová struktura obsahuje molekuly 2,4,6-triaminopyrimidinu, kationty 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+) a anionty kyseliny chloristé vzájemně propojené systémem vodíkových vazeb.

Obrázek 25 znázorňuje infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.

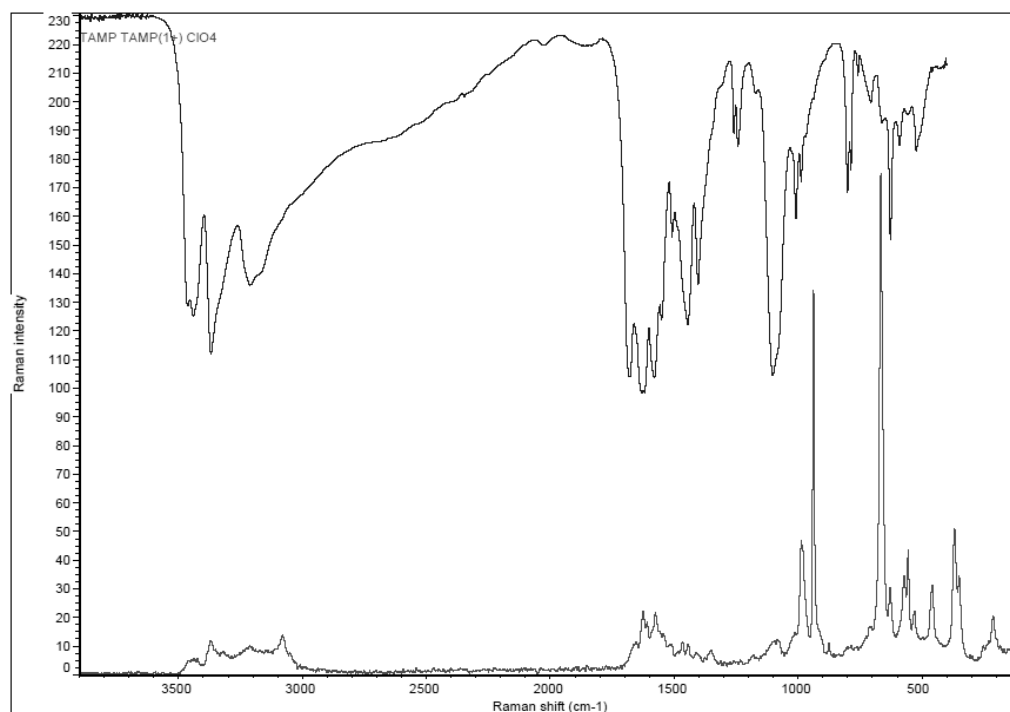


*Obr. 23* Stavěbní jednotky krystalové struktury TAMPTAMP(1+)ClO<sub>4</sub>

(barevné označení atomů N, C, O, Cl). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 24 Uspořádaní atomů v elementární buňce krystalové struktury TAMPTAMP(1+)ClO<sub>4</sub> (barevné označení atomů N, C, O, Cl). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 25 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum TAMPTAMP(1+)ClO<sub>4</sub>

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3463mw, 3440s, 3369s, 3211m, 1679vs, 1630vs, 1618vs, 1578vs, 1551w, 1508m, 1444s, 1403s, 1259w, 1242m, 1102vs, 1009m, 987w, 800m, 787w, 758w, 706m, 627s, 590w, 523m

**Raman:** 3440w, 3372m, 3213w, 3080m, 1652w, 1625m, 1609w, 1576m, 1466w, 1444w, 1410w, 1352w, 1179w, 1083m, 987m, 937vs, 875w, 785w, 666vs, 629m, 572m, 556m, 530w, 458m, 369m, 350w, 212m

#### **4.1.7 Charakterizace systému 2,4,6-triaminopyrimidin s kyselinou dusičnou**

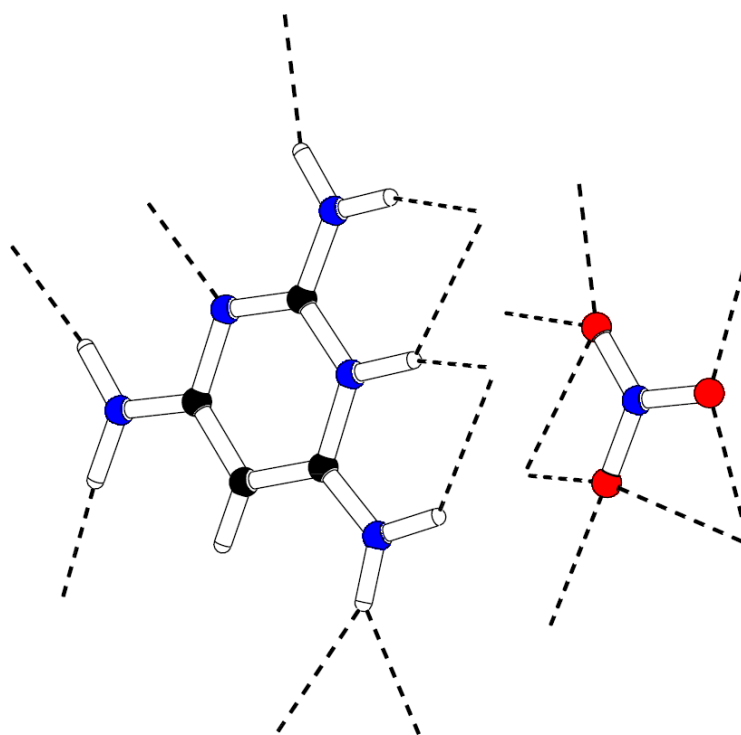
Ve vodném systému TAMP + HNO<sub>3</sub> byly studovány čtyři krystalizační poměry (viz tab. 5) a vznikl jeden produkt TAMP(1+)NO<sub>3</sub>.

Níže je uvedena charakterizace nově vzniklého produktu.

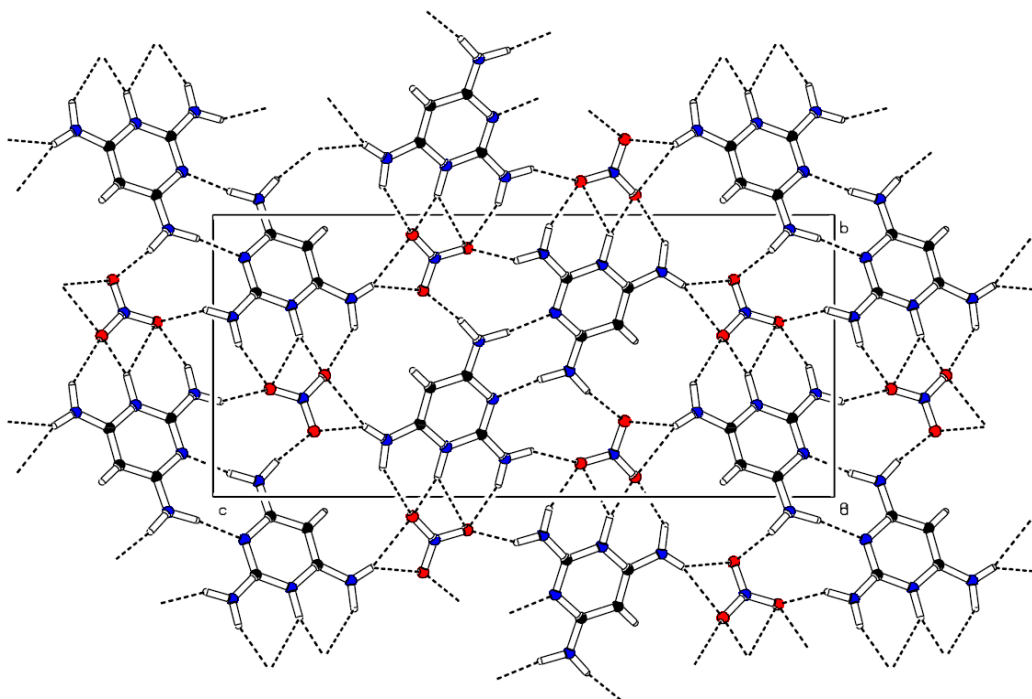
##### ***Dusičnan 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)***

Produkt vznikající v systémech s poměrem báze : kyselina 1 : 1, 1 : 2, 2 : 3 byl definován monokrystalovou RTG strukturní analýzou jako TAMP(1+)NO<sub>3</sub>. Tento produkt krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1/c</sub>. Z obrázků 26 a 27 je možné si vytvořit představu o uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury TAMP(1+)NO<sub>3</sub>, která je tvořena kationty 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+) a anionty kyseliny dusičné vzájemně provázané systémem vodíkových vazeb.

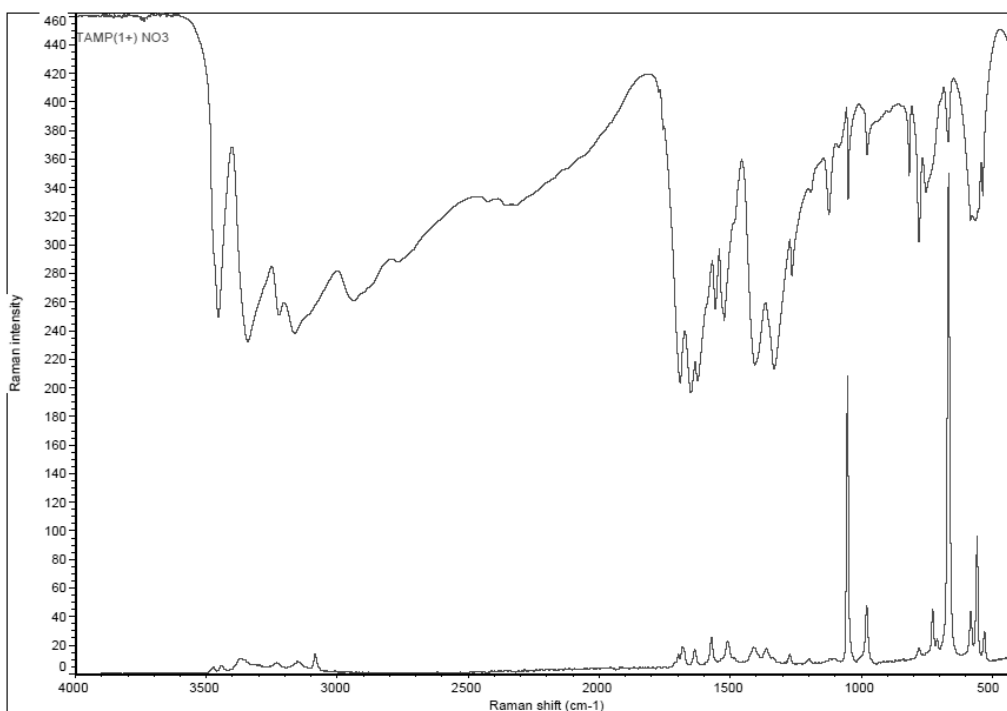
Obrázek 28 ukazuje infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



Obr. 26 Stavební jednotky krystalové struktury  $TAMP(1+)NO_3$   
 (barevné označení atomů N, C, O, N). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 27 Uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury  $TAMP(1+)NO_3$   
 (barevné označení atomů N, C, O, N). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 28 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum  $TAMP(1+)NO_3$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3454s, 3342s, 3223m, 3164m, 2935mb, 2768wb, 2359w, 1691vs, 1648s, 1624m, 1557m, 1523m, 1405s, 1332s, 1264m, 1192w, 1123m, 1050m, 977m, 816m, 779m, 753m, 667m, 582w, 564m, 536w

**Raman:** 3368w, 3233w, 3152w, 3084m, 1683m, 1635m, 1572m, 1509m, 1411m, 1362m, 1272m, 1200w, 1052vs, 979m, 779w, 727m, 710w, 666vs, 581m, 557m, 529m, 386m, 350m, 187ms

#### 4.1.8 Charakterizace systému 2,4,6-triaminopyrimidin s kyselinou sírovou

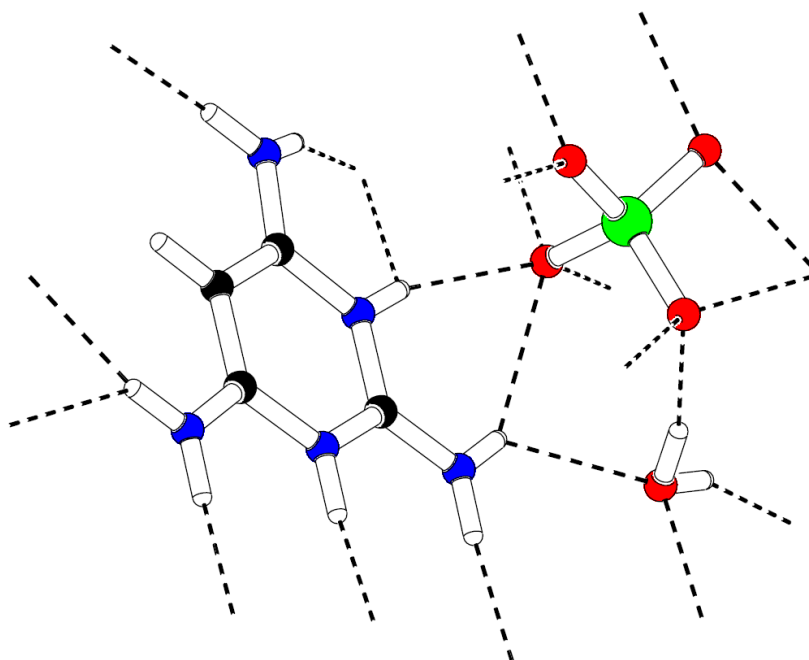
Ve vodném systému  $TAMP + H_2SO_4$  byly studovány tři krystalizační poměry (viz tab. 5). Vznikly zde dva produkty  $TAMP(2+)SO_4 \cdot H_2O$  a  $[TAMP(+1)]_2SO_4 \cdot 5H_2O$ .

V následujícím oddílu je uvedena charakterizace takto vzniklých produktů.

### ***Monohydrát síranu 2,4,6-triaminoprimidinia(2+)***

První produkt vznikající v systému s poměrem báze : kyselina 1 : 1 (II. šarže TAMP), byl definován RTG strukturální analýzou jako TAMP(2+)SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Produkt krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P2<sub>1/n</sub>. Z obrázků 29 a 30, které znázorňují uspořádání atomů ve struktuře TAMP(2+)SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, lze vyčíst, že struktura je tvořena kationty 2,4,6-triaminopyrimidinia(2+), anionty kyseliny sírové a molekulami vody vzájemně provázané systémem vodíkových vazeb.

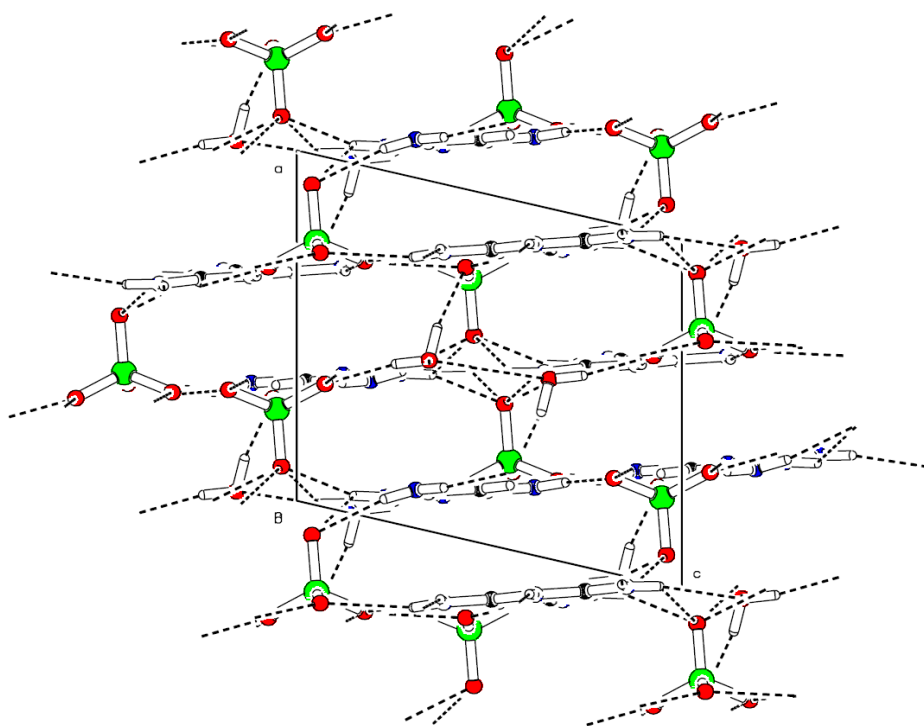
Naměřené infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny se nachází na obrázku 31. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



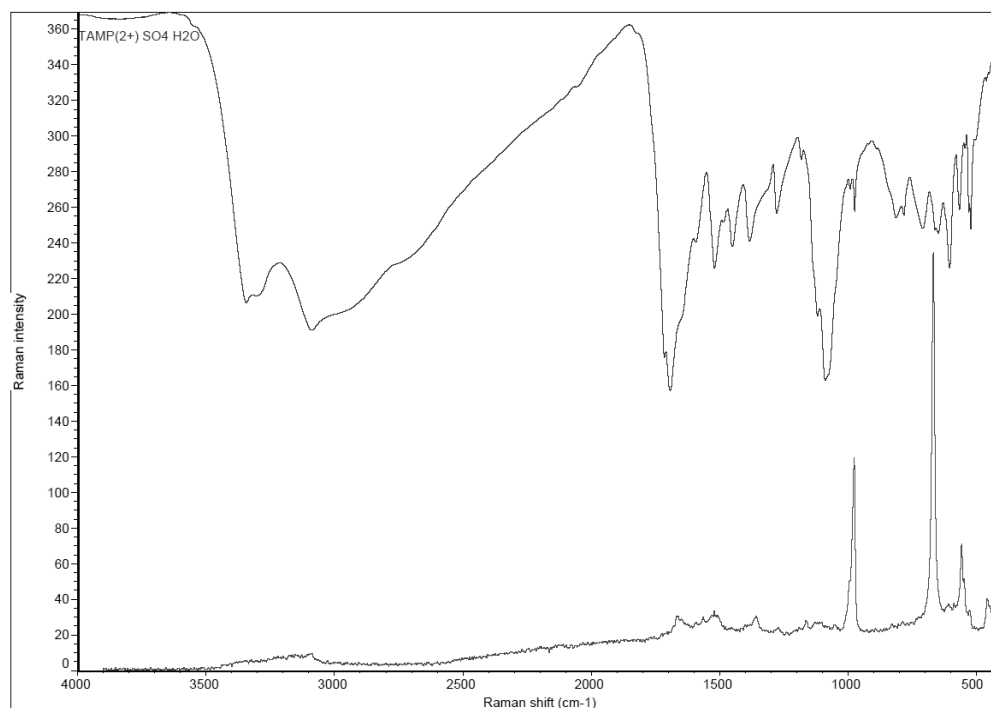
*Obr. 29 Stavební jednotky krystalové struktury TAMP(2+)SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O*

(barevné označení atomů N, C, O, S). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.





Obr. 30 Uspořádaní atomů v elementární buňce krystalové struktury  $TAMP(2+)SO_4 \cdot H_2O$  (barevné označení atomů N, C, O, S). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovaně.



Obr. 31 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum  $TAMP(2+)SO_4 \cdot H_2O$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

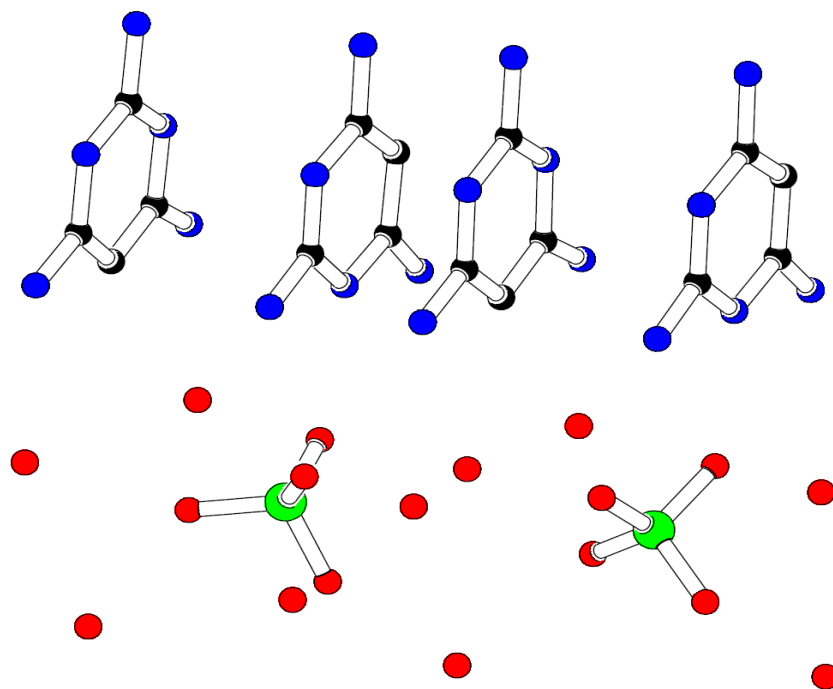
**IR:** 3343m, 3088m, 1715w, 1692vs, 1593w, 1519m, 1450m, 1382m, 1277m, 1181w, 1118w, 1088vs, 992w, 973m, 812m, 782w, 707m, 648m, 603m, 565m, 543w, 528w, 521m

**Raman:** 3341w, 3168w, 3087m, 1663m, 1564m, 1505m, 1356m, 1266w, 1193w, 1106w, 976vs, 790w, 667vs, 612w, 586w, 557s, 527w, 453m, 379s, 220m

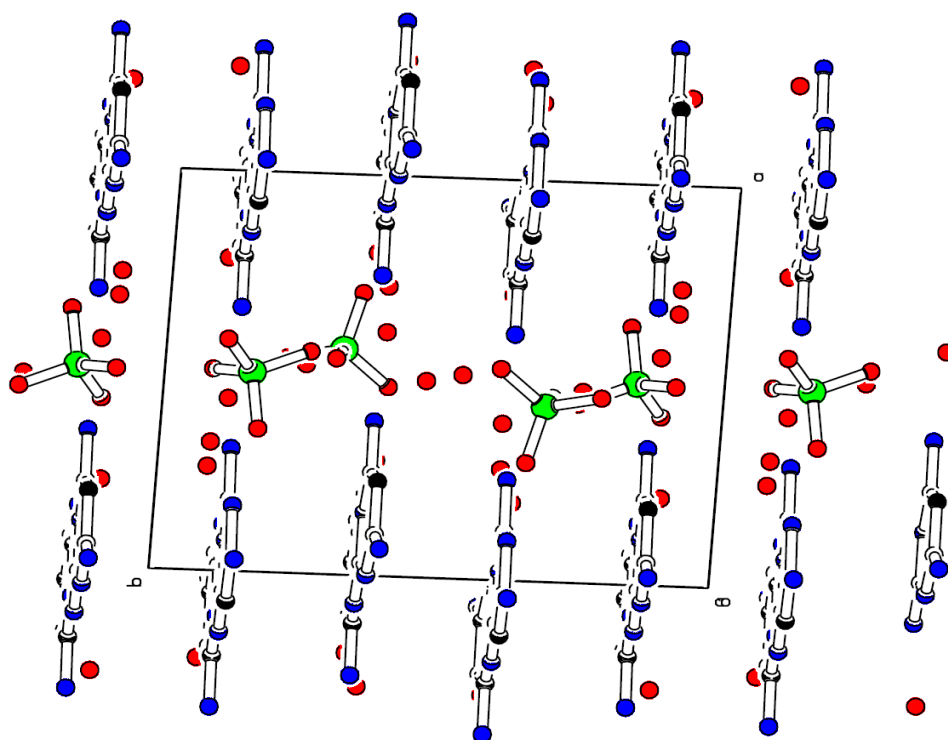
### ***Pentahydrát síranu bis[2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)]***

Druhý produkt krystalizující v systému s poměrem báze : kyselina 1 : 1 (I. šarže TAMP) a s poměry 1 : 2, 2 : 1 (obě šarže TAMP) byl definován monokrystalovou RTG strukturální analýzou jako  $[TAMP(+1)]_2SO_4 \cdot 5H_2O$ . Tato sloučenina krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě P-1. Z obrázků 32 a 33, které zobrazují uspořádání atomů v elementární krystalové struktuře  $[TAMP(+1)]_2SO_4 \cdot 5H_2O$ , je patrné, že struktura je tvořena kationty 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+), anionty kyseliny sírové.

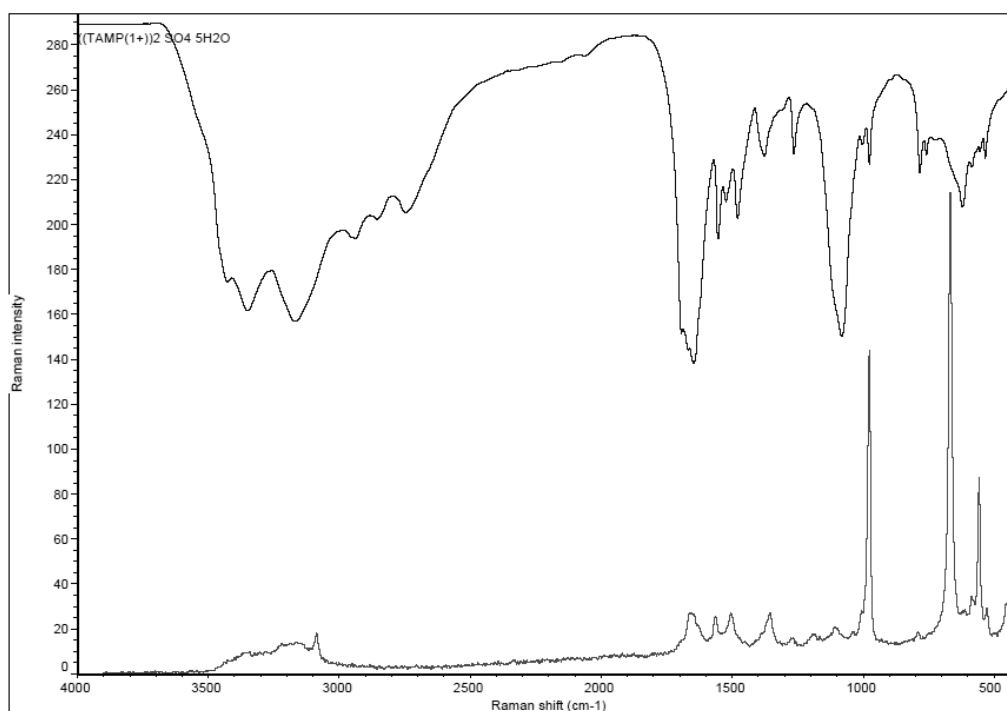
Obrázek 34 ukazuje infračervené a Ramanovo spektrum této sloučeniny. Odečtené hodnoty vlnočtů jsou uvedeny níže.



Obr. 32 Stavební jednotky krystalové struktury  $[TAMP(+1)]_2SO_4 \cdot 5H_2O$  -bez vodíkových atomů (barevné označení atomů N, C, O, S)



Obr. 33 Uspořádání atomů v elementární buňce krystalové struktury  $[TAMP(+1)]_2SO_4 \cdot 5H_2O$  – bez vodíkových atomů (barevné označení atomů N, C, O, S).



Obr. 34 FTIR (kompilát z nujolových a fluorolubových suspenzí) a FT Ramanovo spektrum  $[TAMP(+1)]_2SO_4 \cdot 5H_2O$

Odečtené hodnoty vlnočtů:

**IR:** 3427w, 3350v, 3169v, 2938w, 2857w, 2748m, 1694w, 1667w, 1647vs, 1553m, 1525w, 1479m, 1377m, 1265m, 1081vs, 1003w, 976m, 784m, 759w, 621m, 584w, 554w, 534w

**Raman:** 3086m, 2193w, 1662m, 1563w, 1520m, 1357m, 1271w, 1163w, 1102w, 1053w, 975s, 827w, 667vs, 607w, 557m, 456m, 379s, 222m, 173w, 148w

## 4.2 Využití vibrační spektroskopie

Vibrační spektroskopie (tj. FTIR a FT Ramanova) byla použita jako primární metoda pro identifikaci nově připravených krystalických látek. Jako první byla použita metoda DRIFTS, která je jednoduchá, rychlá a k měření ji postačuje velmi malé množství látky. Získaná spektra nám umožnila porovnat připravené krystalické látky z hlediska jejich shodnosti. Tak byly eliminovány počty získaných vzorků, neboť v různých krystalizačních poměrech vznikaly často stejné produkty. Jako přesnější metodou pro rozlišování vzorků se ukázala Ramanova spektroskopie, kde získaná spektra jsou jednodušší a nejsou ovlivňována přípravou vzorku k měření.

### 4.3 Měření SHG

Studované materiály krystalizují většinou v centrosymetrických prostorových grupách, jak je možno vidět v tabulce 6 a 7. Pouze látka AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě, a tak u ní mohla být změřena účinnost generování druhé harmonické frekvence.

Tab.6 Prostorové grupy sloučenin s TAMP

Vzniklá sloučenina	Prostorová grupa
TAMP(1+)ClO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
TAMP.TAMP(1+)ClO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
TAMP(1+)ClO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
TAMP(1+)NO <sub>3</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
TAMP(2+)SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1/n</sub>
[TAMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	P-1

Tab. 7 Prostorové grupy sloučenin s AMP

Vzniklá sloučenina	Prostorová grupa
AMP(1+)NO <sub>3</sub>	C <sub>2/1</sub>
AMP(1+)HSO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
[AMP(+1)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1/n</sub>
<b>AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub></b>	<b>P2<sub>1</sub></b>
AMP (1+)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	P-1

-tučně je označena sloučenina v necentrosymetrickém uspořádání

Výsledky měření SHG jsou shrnuty v tabulce 8. Uvedené hodnoty jsou průměrem ze sedmi měření s vyloučením krajních hodnot.

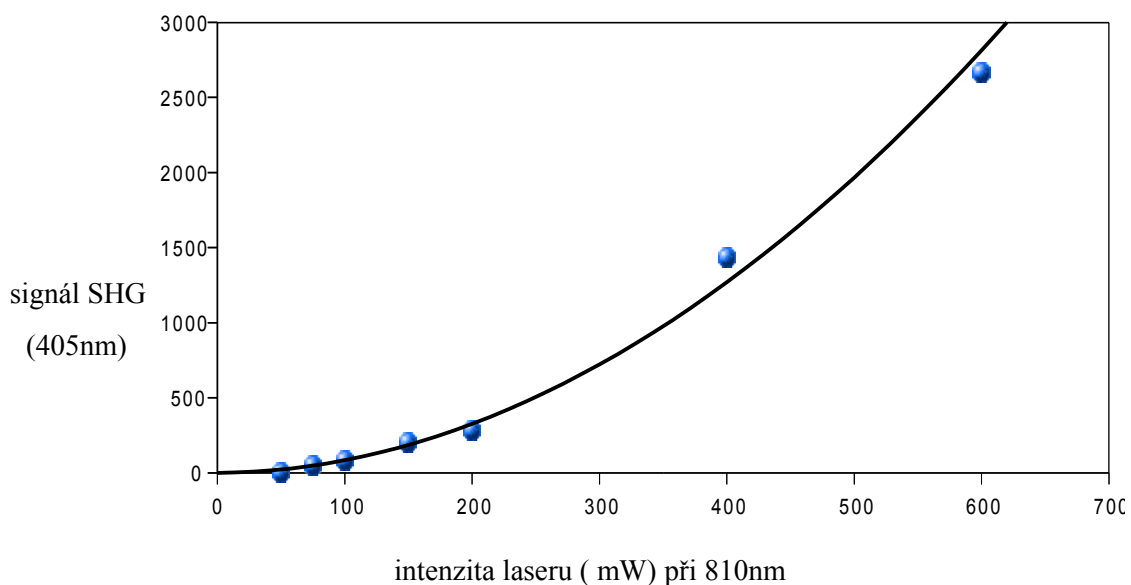
Tab. 8 Měření SHG

látka	SHG signál	Účinnost
KDP	2710	
UREA	18300	
<b>AMP(1+)H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub></b>	2600	96% KDP, 14% URE

Z naměřené účinnosti SHG je možné konstatovat, že připravený materiál  $\text{AMP}(1+)\text{H}_2\text{PO}_3$  má potenciál při využití pro SHG, neboť jeho účinnost je rovna 96% účinnosti komerčně využívaného KDP a 14% účinnosti močoviny.

Pro připravený materiál byla zároveň proměřena závislost signálu SHG na intenzitě ozařovacího laseru, což vystihuje obrázek 35. Jak je patrné z grafu, závislost je nelineární (kvadratická), což se shoduje s teoretickým předpokladem.

Obr. 35 Graf závislosti signálu SHG na intenzitě ozařovacího laseru



## 5 Závěr

V této bakalářské práci byl studován potenciál systémů tvořených buď 2,4,6-triaminopyrimidinem nebo 2-aminopyrimidinem ve spojení s anorganickými kyselinami pro přípravu nových materiálů pro nelineární optiku. V příhodných krystalizačních poměrech bylo dohromady připraveno jedenáct krystalizačních roztoků s TAMP a sedmnáct krystalizačních roztoků s AMP. V systému s TAMP vzniklo pět různých produktů, u těchto produktů nebyla dosud popsána krystalová struktura. V systému s AMP vzniklo sedm různých produktů, z toho pouze dvě jsou známé již prostudované struktury. U všech připravených látek byla naměřena vibrační spektra. Látky byly jednoznačně charakterizovány buď monokrystalovou nebo práškovou RTG strukturní analýzou.

Ve studovaném systému AMP s kyselinou chloristou vznikly dva produkty. První produkt byl identifikován jako chloristan 2-aminopyrimidin 2-aminopyrimidinia(1+) a druhý produkt byl identifikován jako chloristan 2-aminopyrimidinia(1+). Krystalové struktury obou materiálů byly již dříve objasněny.

V dalším systému AMP s kyselinou dusičnou vznikl jeden produkt, který byl definován jako dusičnan 2-aminopyrimidinia(1+).

Systém AMP s kyselinou sírovou poskytl dva produkty. První z nich byl definován jako hydrogensíran 2-aminopyrimidinia(1+) a druhý jako monohydrát síranu bis[2-aminopyrimidinia(1+)].

V soustavě AMP s kyselinou fosforitou byl získán jeden produkt a to hydrogenfosforitan 2-aminopyrimidinia(1+).

V posledním studovaném systému s AMP a kyselinou fosforečnou vznikl jeden produkt identifikovaný jako monohydrát dihydrogenfosforečnanu 2-aminopyrimidinia(1+).

V systému TAMP a kyseliny chloristé vznikly dva produkty. První byl identifikován jako chloristan 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+), druhý jako chloristan 2,4,6-triaminopyrimidin 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+).

Ve studované soustavě TAMP s kyselinou dusičnou, vznikl jeden produkt dusičnan 2,4,6-triaminopyrimidinia(1+).

Systém TAMP s kyselinou sírovou poskytl dva produkty. Jeden byl definován jako monohydrát síranu 2,4,6-triaminopyrimidinia(2+), druhý jako pentahydrát síranu bis[2,4,6-triaminopyrimidinia(1+)].

Vodíkově vazby hrají významnou roli jak v typologii struktur, tak i ve vlastnostech připravených sloučenin (viz diskuze struktur). Bohužel většina připravených materiálů krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě, proto není možné jejich využití z hlediska nelineární optiky. Pouze  $\text{AMP}(1+)\text{H}_2\text{PO}_3$  krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě, a tak bylo možné studovat jeho účinnost pro generování druhé harmonické frekvence. Tento materiál je velmi perspektivní, neboť vykazuje 96% účinnost komerčně využívaného KDP, tj. 14% účinnost močoviny.



## 6 Souhrn

Tato bakalářské práce zahrnuje studium osmadvaceti systémů, které poskytly dvanáct krystalických sloučenin – soli 2,4,6-triaminopyrimidinu nebo 2-aminopyrimidinu s anorganickými kyselinami (kyselina dusičná, chloristá, sírová, fosforečná, fosforitá). Získané materiály byly identifikovány a charakterizovány pomocí vibrační spektroskopie a RTG strukturní analýzy. U produktu krystalizujícího v necentrosymetrické prostorové grupě byla změřena účinnost generování druhé harmonické frekvence..

## 7 Přehled bibliografických citací

- <sup>1</sup> Boyd, R.W.: Nonlinear optics, Second edition, *Academic press* **2003**
- <sup>2</sup> Katedra fyzikální elektroniky ČVUT: *Nejen o laserech na KFE FJFI ČVUT*.  
Dostupné z URL: [cit.4.5.2010]  
<<http://jaderka.fjfi.cvut.cz/clanek/282-nejen-o-laserech-na-kfe-fjfi-cvut>>
- <sup>3</sup> Shen, Y.R.: *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley **1984**
- <sup>4</sup> Franken, P.; Hill, A.; Peters, C.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonic. *Physical Review Letters*, 7, 4 **1961**
- <sup>5</sup> Beneš, J.; Frumarová, B.; Zima, V.: *Moderní materiály*. Dostupné z URL.:  
<[webak.upce.cz/~kant/MMaterialy1.doc](http://webak.upce.cz/~kant/MMaterialy1.doc)> [cit. 10.5.2010]
- <sup>6</sup> Xue, D.; Zhang, S.: *J. Phys. Chem. A* 101, 5547-5550 **1997**
- <sup>7</sup> Kawamata, J.; Inoue, K.: Large Second-Order Optical Nonlinearity of New Organic Materials of Bis(benzylidene)cycloalkanone Derivatives. *Japanese Journal of Applied Physics*. 30 **1991**
- <sup>8</sup> Tasaka, S.; Abe, T.; Matsuchima, R.; Suzuki, M.; Chen, D.Y.; Okamoto, N.: SH-Active Polymorphism of p-Nitroaniline Mixed with Its N-Alkyl Derivates, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, 296-300 **2001**
- <sup>9</sup> Bloor, D.: *Encyklopedia of Materials: Science and Technology, Molecular Nonlinear Optical Materials* **2001**.
- <sup>10</sup> Li, L.; Yang, H.; Song, Y.; Hou, H.; Fan, Y.: *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2135-

2140 **2006**

- <sup>11</sup> Kodrlová, L.: *Diplomová práce*, Katedra anorganické chemie PŘF UK Praha **2007**
- <sup>12</sup> Barabášová, K.: *Bakalářská práce*, Katedra anorganické chemie PŘF UK Praha **2009**
- <sup>13</sup> Kodíček, M.: Pyrimidin. Dostupné z URL: [cit.4.5.2010]  
<[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-022/ebook.html?p=pyrimidin](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-022/ebook.html?p=pyrimidin)>
- <sup>14</sup> Rédel, G.P.: *Encyclopedia of Genetics, Genomics, Proteomics, and Informatics*. 3rd Edition. *Springer* **2008**
- <sup>15</sup> Matulková, I.: *Disertační práce*. Katedra anorganické chemie PŘF UK Praha **2007**.
- <sup>16</sup> Bowman R. H.; Arnow J.; Weiner I. M.: The effects of 2,4,6-triaminopyrimidine (TAP) on sodium and potassium excretion by the rat kidney: comparison with amiloride. *American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics* 206, 207-217 **1978**.
- <sup>17</sup> Schwalbe, Ch.; Williams, G.J.B.: Structure of 2,4,6-triaminopyrimidine. *Acta crystallographica section b-structural science*, 38, 1840-1843 **1982**
- <sup>18</sup> Maroulas, P.; Kripotoul, S.; Sysel, P.; Hobzova, R.; Kotek, J.; Pissis, P.: *Journal of non-crystalline solids*, 352 (42-49), 4800-4803 **2006**.
- <sup>19</sup> US Pat 4145548. Rose, D.: *Method for the production of 5-nitroso-2,4,6-triaminopyrimidine*. **10.11.1997**
- <sup>20</sup> US Pat 4167633. Morrow, T. J.: *Preparation of 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine from 2,4,6-triaminopyrimidine*. **20.7.1997**.

- <sup>21</sup> Bohanon, T.M.; Caruso, P.L.; Denzinger, S.; Fink, R.; Mobius, D.; Paulus, W.; Preece, J.A.; Ringsdorf, H.; Schollmeyer, D.: Molecular recognition-induced function and competitive replacement by hydrogen-bonding interactions: Amphiphilic barbituric acid derivatives, 2,4,6-triaminopyrimidine, and related structures at the air-water interface, *Langmuir*, 15 (1), 174-184 **1999**
- <sup>22</sup> Pedireddi, V.R.; Chatterjee, S.; Ranganathan, A.; Rao, C. N. R.: A study of supramolecular hydrogen bonded complexes formed by aliphatic dicarboxylic acids with azaaromatic donors. *Tetrahedron*, 54 (32), 9457-9474 **1998**
- <sup>23</sup> Sun, D.; Luo, G.G.; Zhang, N.; Chen, J.H.; Huang, R.B.; Lin, L.R.; Zheng, L.S.: Influence of dicarboxylic acids on self-assembly process: Syntheses and structural characterization of new Ag(I) complexes derived from mixed ligands, *Polyhedron*, 28 (14), 2983-2988 **2009**
- <sup>24</sup> Goswami, S.; Jana, S.; Das, N.K.; Fun, H.K.; Chantrapromma, S.: Solid state structural study on recognition of aromatic dicarboxylic acids by substituted amino-pyrimidines and its supramolecular network, *Journal of molecular structure*, 876 (1-3), 313-321 **2008**
- <sup>25</sup> Goswami, S.; Jana, S.; Hazra, A.; Fun, H.K.; Chantrapromma, S.: Non-covalent synthesis of ionic and molecular complexes of benzoic acid and substituted 2-aminopyrimidines by varying aryl/alkyl substituents and their supramolecular chemistry. *Supramolecular chemistry*, 20 (5), 495-500 **2008**
- <sup>26</sup> Lynch, D.E.; Jones, G.D.: Geometry of the 2-aminoheterocyclic-carboxylic acid R-2(2)(8) graph set: implications for crystal engineering. *Acta crystallographica section b- structural science*. 60 (6), 748-754 **2004**
- <sup>27</sup> Goswami, S.; Mahapatra, A.K.; Nigam, G.D.; Chinnakali, K.; Fun, H.K.; Razak, I.A.: 2-aminopyrimidine-fumaric acid cocrystal. *Acta crystallographica section c-crystal*

*structure communications*, 55 (4), 583-585 **1999**

- <sup>28</sup> Goswami, S.; Mahapatral, A.K.; Ghosh, K.; Nigam, G.D.; Chinnakali, K.; Fun, H.K.: 2-aminopyrimidine-terephthalic acid (1 : 1) complex. *Acta crystallographica section co-crystal structure communications*, 55 (1), 87-89 **1999**
- <sup>29</sup> Chinnakali, K.; Fun, H.K.; Goswami, S.; Mahapatra, A.K.; Nigam, G.D.: 2-Aminopyrimidine a p-phenylenediacetic acid (1:1) co-crystal. *Acta crystallographica section c-crystal structure communications*, 55 (3), 399-401 **1999**
- <sup>30</sup> Serafin, M.F.; Wheeler, K.A.: 2-aminopyrimidine-3,3,3-triphenylpropanoic acid (1/1). *Acta crystallographica section c-crystal structure communications*, 63 (11), 620-621 **2007**
- <sup>31</sup> Shan, N.; Bond, A.D.; Jones, W.: Supramolecular synthons in the co-crystal structures of 2-aminopyrimidine with diols and carboxyl acids. *Tetrahedron letters*, 43 (17), 3101-3104 **2002**
- <sup>32</sup> Bertolasi, V.; Billi, P.; Ferretti, V.; Gilli, G.: General rules for the packing of hydrogen-bonded crystals as derived from the analysis of squaric acid anions: aminoaromatic nitrogen base co-crystals. *Acta crystallographica section b-structural science*, 57 (4), 591-598 **2001**
- <sup>33</sup> Luo, G.G.; Huang, R.B.; Zhang, N.; Lin, L.R.; Zheng, L.S.: Structural diversity in the (Ag-NO<sub>3</sub>--2-aminopyrimidyl derivatives) system: New zero-, one-, and two-dimensional inorganic-organic hybrids. *Polyhedron*, 27 (15), 3231-3238 **2008**
- <sup>34</sup> Song, Y.F.; Massera, C.; Van Albada, G.A.; Lanfredi, A.M.M.; Reedijk, J.: Synthesis, structural characterization and solvatochromism of Ni(II) and Co(II) compound with 2-aminopyrimidine as a ligand. *Journal of molecular structure*, 734 (1-3), 83-88 **2005**
- <sup>35</sup> Omnic 7.1, Thermo Nicolet, Corporation Madison, WI, USA.

- <sup>36</sup> Hooft R.W.: COLLECT. Ninous, Delft, The Netherlands **1998**.
- <sup>37</sup> Otwinowski, Z.; Minor, W.: *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, editováno C. W. Carter and R. M. Sweet, 307-326, New York. Academic Press **1997**.
- <sup>38</sup> Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Polidori, G.: SIR97, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 435 **1994**
- <sup>39</sup> Sheldrick, G. M.; SHELXL 97, *Program for Refinement from Diffraction Data*, Univerzity of Gottingen, Germany, Gottingen **1997**
- <sup>40</sup> Czupiński, O.; Wojtaś, M.; Ciunik, Z.; Jakubas, R.: Structure, phase transitions, dielectric and spectroscopic studies of the 2-aminopyrimidinium salts: [(2-NH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H][ClO<sub>4</sub>] and [(2-NH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)[BF<sub>4</sub>]] *Solid State Sciences*, 8 (1), 86-96 **2006**
- <sup>41</sup> Downs, A.W.; McWhinnie, W.R.: The influence of pressure on the infrared spectrum of the perchlorate-group in 1-aminopyridinium perchlorate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 29 (6), 1213-1214 **1973**