

**Přírodovědecká fakulta UK v Praze
Katedra anorganické chemie**

Diplomová práce



**Příprava vybraných kvarterních pyridiniových solí jako možných
protonových vodičů.**

Josef Krajbich

**Vedoucí diplomové práce: Doc.RNDr. David Havlíček, CSc.
Praha 2008**

Poděkování

Chtěl bych poděkovat především svému školiteli doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi ,Csc. za mnoho dobrých rad a zkušeností, které mi pomohly při vypracování této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za naměření rentgenostrukturních dat, Mgr. Michaela Fridrichové za pomoc při interpretaci IR spekter, Mgr. Bohuslavu Drahošovi za naměření a pomoc při interpretaci NMR spekter. Své rodině a Veronice Dufkové, za trpělivost a podporu.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpal.

Josef Krajbich

1. Úvod	5
2. Experimentální část	14
2.1 Použité chemikálie a odměrné roztoky	14
2.2 Použité metody	16
2.3 Interpretace rentgenostrukturních analýz chloristanů	17
2.3.1 <i>Struktura chloristanu N-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia</i>	17
2.3.2 <i>Struktura chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia</i>	19
2.4 Příprava methylovaných a benzylovaných pyridinů	21
2.4.1 <i>Příprava odpovídajících halogenidů</i>	21
2.4.2 <i>Příprava pyridiniových hydroxidů</i>	23
2.5 Příprava pyridiniových solí	26
2.5.1 <i>Příprava a vlastnosti hydrogensíranu N-methyl-4-methyl pyridinia</i>	26
2.5.2 <i>Pokus o přípravu hydrogenselenanu N-methyl-4-methyl pyridinia</i>	30
2.5.3 <i>Pokus o přípravu hydrogenseleničitanu N-methyl-4-methyl pyridinia</i>	30
2.5.4 <i>Příprava a vlastnosti dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia</i>	31
2.5.5 <i>Příprava a vlastnosti hydrogensíranu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia</i>	39
2.5.5 <i>Pokus o přípravu hydrogenselenanu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia</i>	43
2.5.6 <i>Pokus o přípravu hydrogenseleničitanu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia</i>	44
2.5.7 <i>Příprava a vlastnosti dihydrogenfosforečnanu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia</i>	44
3. Diskuze a závěr	49
3.1 Syntéza	49
3.2 <i>Struktura dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia</i>	55
4. Přílohy	58
5. Literatura	69

1. Úvod

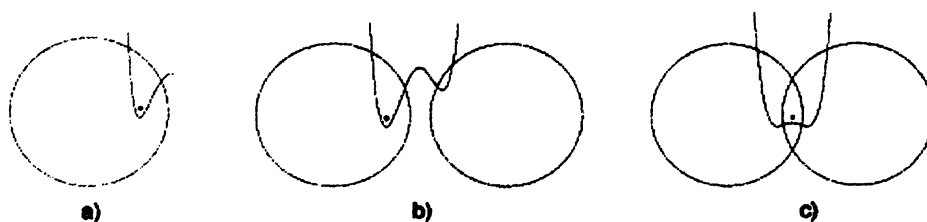
V poslední době jsou na katedře anorganické chemie studovány látky vykazující protonovou vodivost. Nejenom, že jsou to velmi žádané materiály pro různá technická využití, hlavně pro konstrukci protonových separátorů ve vodíkových palivových článcích, kde zajišťují průchod protonů (nízkoteplotní palivové články pracující při teplotě 20-80 °C, články s tzv. PEM-Proton Exchange Membrane[15], nebo SOFC-Solid Oxide Fuel Cell [31]), ale i pro další aplikační odvětví, kde protonové vodiče mají již své zavedené místo. Uplatnily se v potenciometrických senzorech pro vodík, k analýze plyných směsí, vysokoteplotních senzorech pro alkyany a alkoholy. Protonová vodivost je i důležitým faktorem při mnoha biologických procesech například při tvorbě ATP, či při transportech na buněčných membránách.

Proton jako separátní částici si lze představit jen velmi obtížně, jako jediný ion nemá žádný elektron a proto vždy velmi silně interaguje se sousední elektronovou hustotou, dochází ke značnému odhalení jeho atomového jádra. S okolní elektronovou hustotou interaguje pomocí svého jediného orbitalu 1s, vzniknou tak jednoduché, ale v některých případech i vícestředové vodíkové vazby.

Vodíkové vazby se liší ve své síle, tedy od velmi slabých (1-2 kJ/mol) k silným (40 kJ/mol), které jsou již nerozeznatelné od klasických kovalentních vazeb, jako například v iontu HF_2^- . Typické hodnoty síly vodíkových vazeb v některých běžných látkách jsou uvedeny níže [16] :

- O — H...: N (29 kJ/mol)
- O — H...: O (21 kJ/mol)
- N — H...: N (12 kJ/mol)
- N — H...: O (8 kJ/mol)

V nekovových látkách proton silně interaguje s okolní elektronovou hustotou nejbližšího, případně dvou nejbližších atomů. Je-li tímto atomem osamocený kyslík, který vazebně neinteraguje s dalšími částicemi, vzniká vazba O-H, která bývá kratší než 100 pm. Pro porovnání iontový radius kyslíku je 140 pm [17], to znamená, že proton je integrován hluboko ve valenční sféře kyslíku jak vidíme na obrázku 1a. V případě střední vzdálenosti mezi atomy kyslíku okolo 250 až 280 pm délky vazby se proton může zapojit hned do dvou vazeb: kratší a silnější vazby s kyslíkem, který nazýváme donor a delší, slabší vazby s kyslíkem, který nazýváme akceptor. Tento příklad vidíme na obrázku 1b. Pro velmi krátké vzdálenosti mezi atomy kyslíku okolo 240 pm může vzniknout dokonce symetrická vodíková vazba (obrázek 1c), proton je zde zapojen do dvou ekvivalentních vazeb.

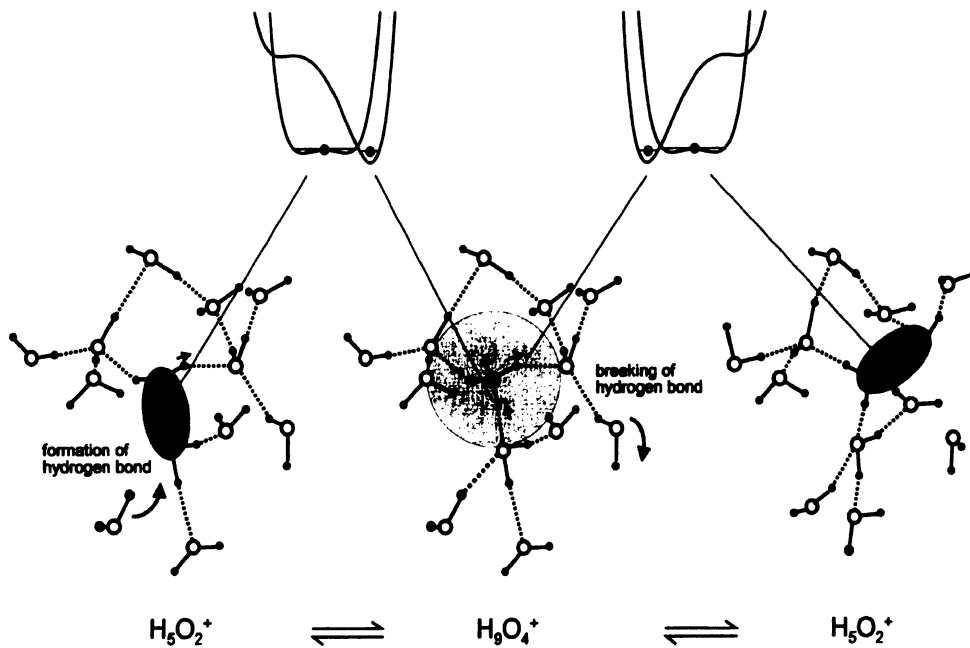


Obrázek 1: Znárodnění koordinace protonu k jedné resp. dvěma částicím

Protonová vodivost je velice zajímavá vlastnost nejenom kondenzovaných fází, ale i roztoků.

U roztoků je přenos kladného náboje zapříčiněn přenosem protonu mezi vhodně orientovanými elektro pozitivními ionty v roztoku.

Ion koná translační pohyb vlivem vibračních změn, posouvá se tedy z jedné molekuly na druhou [1]. V roztocích bývají nejčastěji tyto transportní skupiny ion H_3O^+ či H_5O_2^+ , kde vhodná orientace je zajištěna vodíkovými můstky.



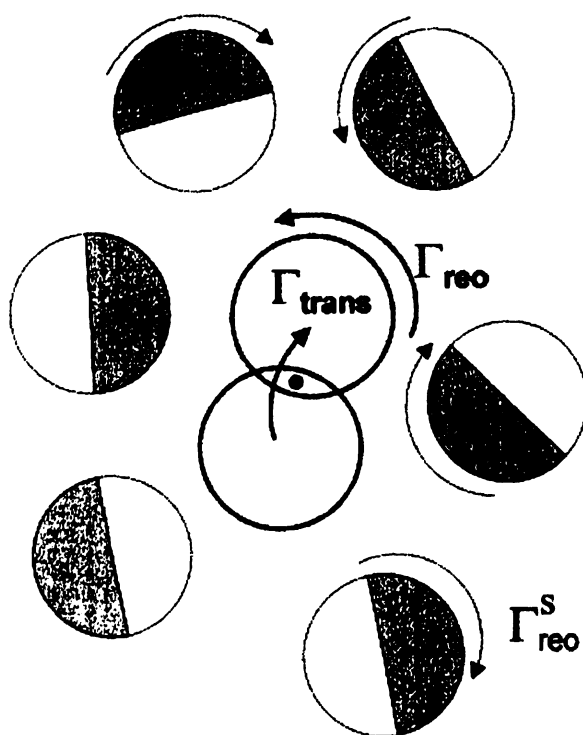
Obrázek 2: *Transportu protonu ve vodě spolu s utvářením a zánikem vodíkových vazeb, tento mechanismus je výrazně závislý na teplotě [18].*

V kondenzovaných systémech je sice možná minimální lokální pohyblivost transportních skupin, ale translační pohyb (difuze) přenašečů na delší vzdálenost je vyloučena.

Obecně existují dva principy protonové vodivosti, tedy mechanismy popisující difuzi protonů. Prvním mechanismem je mechanismus vehiklový (vehicle mechanism) [32], ten předpokládá, že proton je vázán na určitou částici ve struktuře, která se může pohybovat, to ovšem nutně předpokládá i opačný pohyb neutrálního nosiče.

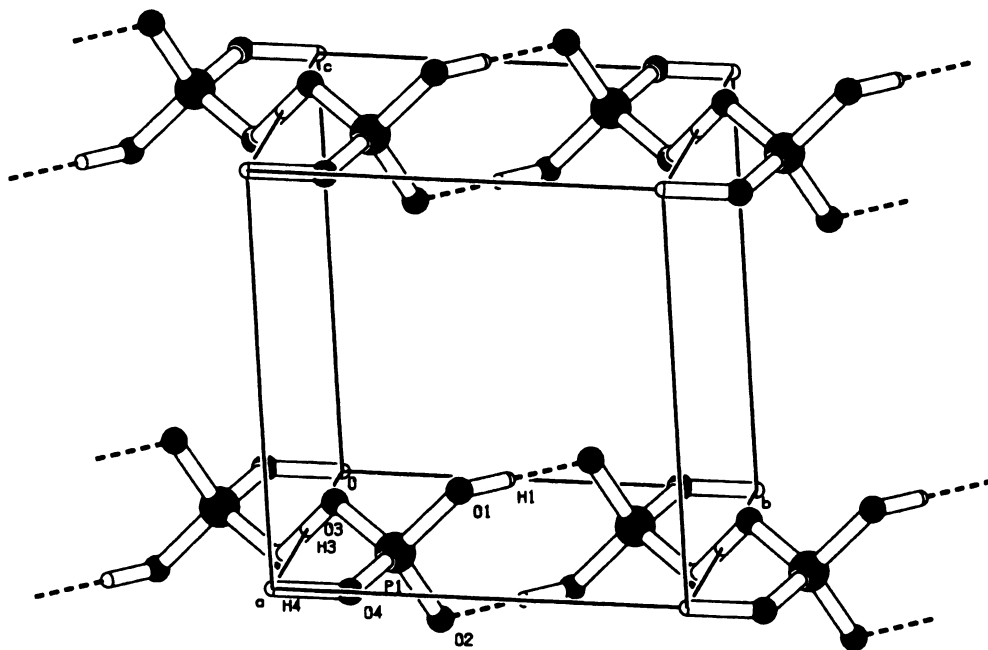
Druhým případem je Grotthusův mechanismus [32], je založen na uplatnění rotačního pohybu nosičů protonu, jejichž těžiště ale zůstává na stejném místě a tento děj má povahu přenosu protonu z donorového atomu k atomu akceptorovému. A zde se dostáváme k jádru celého problému, transfer protonu se tedy odehrává na vodíkové vazbě [14].

Vodíková vazba hraje v přenosu dvojí úlohu, podmiňuje protonový přenos od jednoho atomu k druhému, ale zároveň je slabou vazebnou interakcí, která inhibuje samotný rotační pohyb přenašeče. Tím se v protonové vodivosti paradoxně staví sama proti sobě. Je zřejmé, že zásadní význam pro protonovou vodivost má délka vodíkové vazby. Je-li vazba příliš silná a krátká je zapotřebí velké energie k rotační reorganizaci struktury, naopak je-li dlouhá jsou energetické bariéry mezi potenciálovými minimy energie vodíkového atomu příliš velké a tím je výměna protonu na dlouhé vazbě obtížná. Po přenosu protonu nutně následuje reorganizace okolí protonů, které vede k prodloužení nepřerušené trajektorie protonu.



Obrázek 3: Grafické znázornění Grotthusova mechanismu protonové difuze. Určujícím krokem protonové vodivosti, je protonový přenos Γ_{trans} a reorganizace okolí Γ_{reo} .

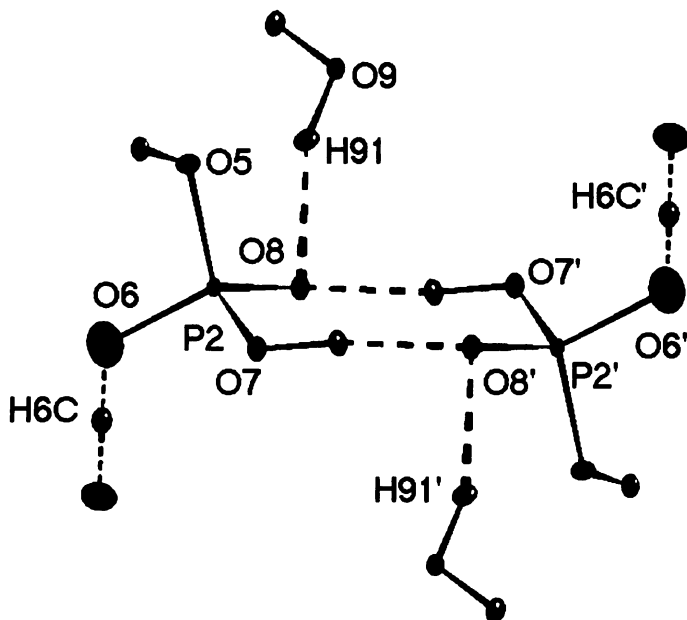
Na katedře anorganické chemie byly poslední dobou studovány mimo jiné dvě různé látky vykazující protonovou vodivost. Lišily se především obsahem a rolí krystalové vody zapojené do struktury. V prvním případě jde o studium dihydrogenfosforečnanu aminoguanidinia, látky bez obsahu krystalové vody připravené Zorkou Macháčkovou [28], kde protonovou vodivost v orientovaném směru krystalu studoval Jakub Večerka [2] Tedy krystal byl řezán v kolmém směru na směr vodíkových vazeb v síti dihydrogenfosforečnanových aniontů. Na obrázku 4 vidíme, jasnou směrovost protonové vodivosti.



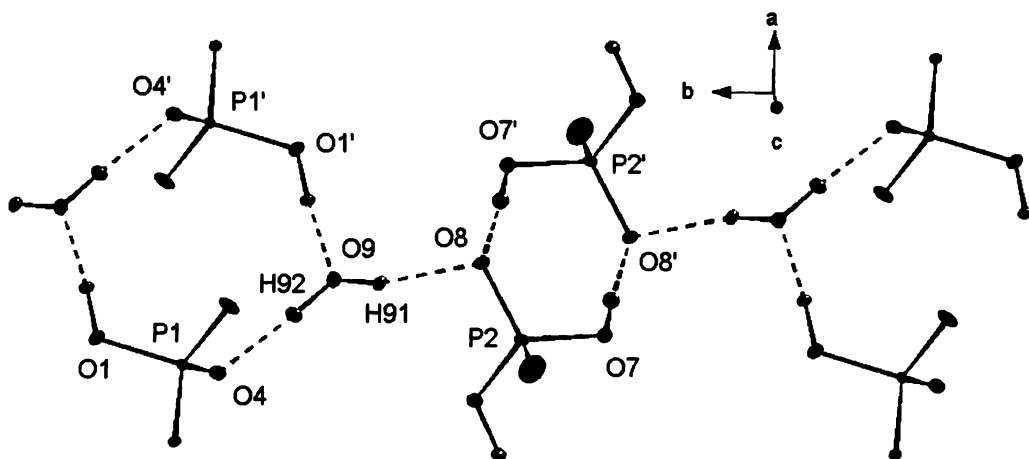
Obrázek 4: Znárodnění kontinua vodíkových vazeb v dihydrogenfosforečnanových jednotkách v molekule dihydrogenfosforečnanu aminoguanidinia.

Noapak u dihydrogenfosforečnanu diazabicyklooctanu, který připravil Vít Chudoba [19] a protonovou vodivost změřil Ondřej Kaman [29,3] vidíme ve struktuře jasně zapojenou krystalovou vodu.

Struktura je spojena vodíkovými vazbami tří typů, silnou symetrickou vazbou O-H-O, slabými vazbami typu P-O-H---O-P, nebo vazbou právě přes krystalovou vodu P-O---(H₂O)---O-P.

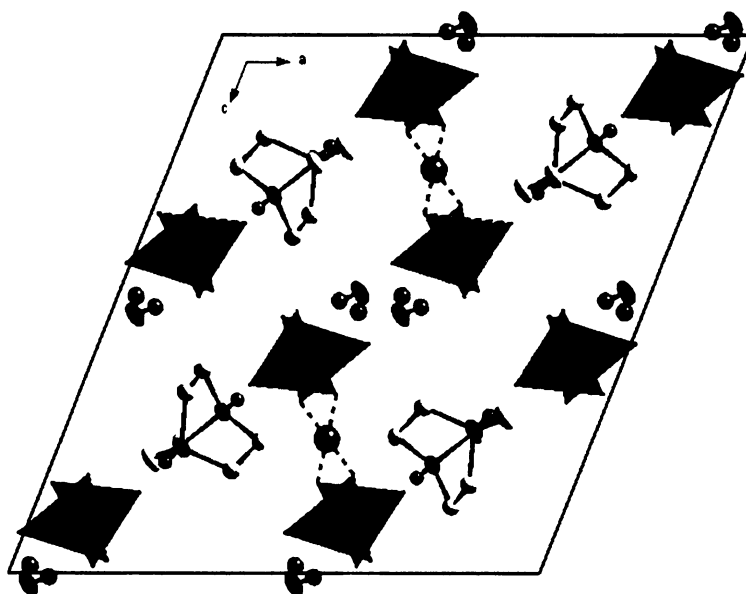


Obrázek 5: Na obrázku vidíme dihydrogenfosforečnanové tetraedry spojené krátkými vodíkovými vazbami.



Obrázek 6: Zde vidíme strukturu DABCO(2+) sesíťovanou přes molekuly vody do trojrozměrné sítě [29].

Tato struktura je zajímavá i zapojením krystalové vody. Molekula dvakrát protonizovaného 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu se nachází v obvyklé konformaci a aniontovou část formálně představuje dihydrogenfosforečnan. Nicméně posledně uvedený anion se nenachází ve struktuře jako diskrétní částice, ale jako jedna ze tří možných podjednotek vyšších aniontových struktur, jakýchsi aniontových párů. Tyto páry jsou stabilizovány krátkými vodíkovými vazbami. Fosforečnanové páry tvoří jakési kanálky v jejichž středu jsou pravidelně rozmístěny vodíkové atomy, slabě vázané na atomy kyslíku [4].



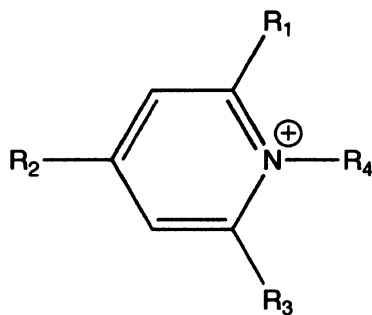
Obrázek 7: Spárované dihydrogenfosforečnanové anionty v molekule DABCO(2+)

Z obou výše uvedených příkladů je zřejmé že, v solných typech protonových vodičů s organickým kationtem a anorganickým aniontem se na přenosu protonu podílejí v rozhodující míře sesíťované jednotky aniontů. Transferu protonů se naopak nezúčastní organický kationt.

Z tohoto pohledu je v zásadě vhodné použít takový kationt, který netvoří vodíkové vazby a nemůže se tedy podílet na přenosu protonu.

Ve své práci jsem se navíc rozhodl syntetizovat struktury bez krystalové vody. Struktury obsahující krystalovou vodu se ukázaly jako nevhodné pro praktické použití a to zejména proto, že se často jedná o hydráty [6,7], které snadno podléhají degradaci a nebývají stálé vůči okolnímu prostředí [8,9,10].

Velkou inspirací pro volbu kationtů mi byla práce Jiřího Urbana a Jiřího Volkeho [5], kteří syntetizovali různě substituované pyridiniové kationty obecné struktury.



Výhodou této skupiny kationtů je, že po nasubstituování dusíku získáme dusík kvartérní a tím zablokujeme pyridinu možnost tvorby vodíkových vazeb na dusíku.

Zvolíme-li i vhodně anorganické anionty například: hydrogensíranový, dihydrogenfosforečnanový, hydrogenselenanový, hydrogenseleničitanový a vyloučíme přítomnost krystalové vody, je jediná možnost vzniku krátkých vodíkových vazeb mezi anionty. Lze tedy předpokládat sesíťování aniontů.

Z výše uvedených příkladů lze u těchto sloučenin očekávat i protonovou vodivost. Urban a Volke, syntetizovali sice strukturně velmi bohaté kationty, ale jejich práce směřovala spíše ke studiu elektrochemických vlastností těchto sloučenin [11].

Své látky krystalizovali jako chloristany u kterých je možnost krátkých vodíkových vazeb mezi anionty vyloučena. Struktury dvou chloristanů připravené Urbanem a Volkem byly řešeny na katedře anorganické chemie a budou uvedeny v experimentální části této práce.

Mé první syntetické pokusy o přípravu substituovaných pyridinů byly prováděny Friedel-Craftsovou diacetylací 2-methyl-2-butenu za vzniku chloristanu 4-ethyl-2,6-dimethylpyridina dle prací [12,13], avšak nízká výtěžnost, syntetická náročnost a zejména problémy s převedením chloristanů na hydroxidy, které by byly vhodné pro acidobazickou reakci s kyselými anionty mě donutily zvolit jiný postup syntézy.

Přiklonil jsem se k benzylaci a methylaci dusíku v komerčně dodávaných substituovaných pyridinech. Cenově relativně dostupné a pro mne vhodné se ukázaly být: 4-methyl pyridin, 5-ethyl-2-methyl pyridin a 2,4,6-trimethyl pyridin.

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie a odměrné roztoky

4-picolin 98 % ALDRICH

5-ethyl-2-methylpyridin \geq 97% ALDRICH

2,4,6-trimethylpyridin \geq 98% FLUKA

benzyl bromid \geq 98 % FLUKA

dusičnan stříbrný PENTA

hydroxid sodný LACHNER

iodomethan \geq 99 % FLUKA

kyselina fosforečná \geq 99 % ALDRICH

kyselina sírová 95-97 % PENTA

kyselina selenová p.a. THE BRITISH DRUG HOUSES LTD.

Kyselina seleničtá p.a. SCHERING A.G. BERLIN

Příprava oxidu stříbrného

Do roztoku dusičnanu stříbrného byl za intensivního magnetického míchání přikapán roztok hydroxidu draselného v čtyřnásobném molárním přebytku. Vylučovala se hnědá sraženina. Suspensi jsem dále míchal a pevná fáze byla zachycena na fritě S4. Filtrační koláč byl promyt velkým množstvím vody do neutrální reakce. Ke konversím halogenidů na kvartérní hydroxidy se používal ještě mokrá a nevysušený produkt.

Příprava 1,0 mol.dm⁻³ roztoku hydroxidu draselného

V litrové odměrné baňce bylo v destilované vodě rozpuštěno 56,1g hydroxidu draselného. Roztok byl faktorizován na kyselinu šťavelovou.

Příprava 0,3 mol.dm⁻³ odměrného roztoku kyseliny sírové

Do půllitrové odměrné baňky bylo napipetováno 11,5ml 96 % H₂SO₄ baňka byla doplněna po rysku destilovanou vodou. Roztok jsem titroval KOH(f=1,0079).

Příprava 0,8 mol.dm⁻³ odměrného roztoku kyseliny selenové

Do stomililitrové odměrné baňky bylo naváženo 4,3g vlhké kyseliny selenové baňka byla doplněna po rysku destilovanou vodou. Roztok jsem titroval KOH(f=1,0079)

Příprava 1,0 mol.dm⁻³ odměrného roztoku kyseliny seleničité

Do stomililitrové odměrné baňky bylo naváženo 3,9g vlhké kyseliny seleničité baňka byla doplněna po rysku destilovaou vodou. Roztok jsem titroval bezuhlíčitanovým NaOH (f=0,6077)

Příprava 0,5 mol.dm⁻³ odměrného roztoku kyseliny fosforečné

Do pětisetmililitrové baňky bylo napipetováno 15,5 ml 85 % kyseliny trihydrogenfosforečné, baňka byla doplněna po rysku. Roztok jsem titroval KOH(f=1,0079) do druhého disociačního stupně na fenolftalein.

2.2 Použité metody

Elementární prvková analýza

Byla provedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Stanovení obsahu uhlíku, vodíku a dusíku bylo provedeno na přístroji Perkin Elmer CHNS/O 2400. Udávané hodnoty jsou vždy průměrem dvou stanovení.

Rentgenostrukturní analýza

Měření byla provedena na monokrystalovém difraktometru Enraf Nonius Kappa CCD s grafitovým monochromátorem (Mo K_{α} ; $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) při teplotě 293 K. Data byla zpracována za použití programů COLLECT[20] a DENZO[21] k upřesnění struktury byly použity programy SIR 92[22], SHELXL[23] a PLATON[24]

IR spektroskopie

Měření byla provedena na FTIR spektrometru Magna 760 Nicolet (střední infračervená oblast v rozsahu vlnočtů $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 2 cm^{-1}). Vzorky byly měřeny odrazovou technikou DRIFTS v matrici KBr. Spektra byla zpracována programy OMNIC 7.1. [25]

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra byla měřena na přístroji Esquire 3000 Bruker technikou ESI (electrospray ionisation).

Nukleární magnetická rezonance

Měření proběhlo na přístroji Varian Mercury Plus 300, jehož pracovní frekvence pro ^1H 299,939 MHz. Získané interferogramy byly zpracovány programem MestReC[26]. Referencování ^1H NMR bylo provedeno na terciální butylkalkohol.

2.3 Interpretace rentgenostrukturních analýz chloristanů

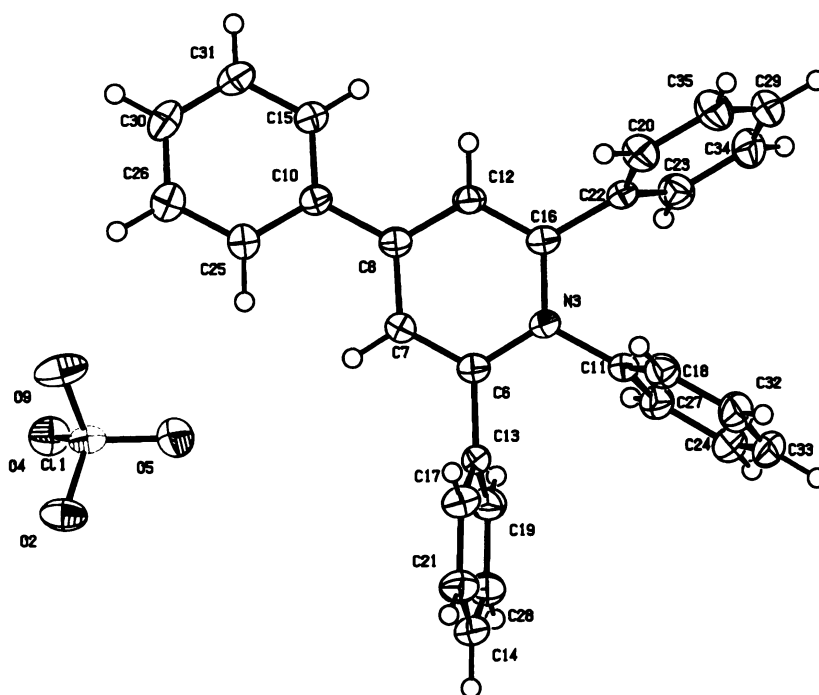
2.3.1 Struktura chloristanu N-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia

2.3.1.1 Základní krystalografická data chloristanu N-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia

Sumární vzorec	C ₂₉ H ₂₂ N Cl O ₄
Molární hmotnost látky	483,93
Teplota při měření	293 K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalová soustava	orthorombická
Prostorová grupa	Pbca
Mřížkové parametry	a = 16.3580(3) α = 90° b = 16.5530(3) β = 90° c = 17.5080(3) γ = 90°
Objem buňky	4740.71(15) Å ³
Z	8
Vypočítaná hustota(g/cm ³)	1.356
Absorpční koeficient	0,198
F(000)	2016
Rozsah úhlu θ	2,1° - 27,47°
Rozsah indexů h, k, l	h(-21;21) k(-21;21) l(-22;22)
Počet reflexí naměřených/nezávislých	10282/5424
Metoda upřesňování	metoda nejmenších čtverců F ²

Data použitá/vyloučená/upřes. parametry	5424/0/338
Goodness-of-fit on F^2	1,114
Konečné R faktory	$R_1 = 0,0450$
R faktory pro všechna data	$R_1 = 0,0686$
Největší zbytková max. a min.	0,340/-0,668
Váhový faktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,1000P)^2 + 0,0000P]^{-1}$
	$P = [F_0^2 + 2Fc^2] / 3$

Nezávislá část chloristanu obsahuje jednu jednotku kationtu a jednu jednotku chloristanového aniontu.



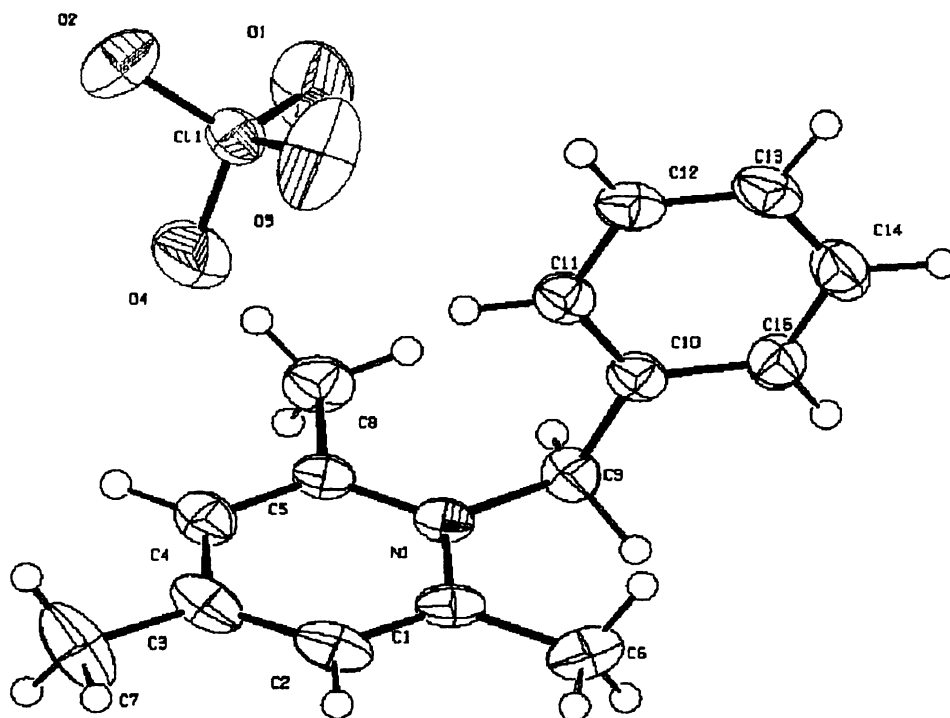
Obrázek 8: *Struktura N-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia.*

2.3.2 Struktura chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia

2.3.2.1 Základní krystalografická data chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia

Sumární vzorec	C ₁₅ H ₁₈ N, Cl O ₄
Molární hmotnost látky	311.75
Teplota při měření	293 K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalová soustava	monoklinická
Prostorová grupa	P21/c
Mřížkové parametry	a = 9.7753(4) α = 90° b = 12.0300(4) β = 116.528(2)° c = 14.4020(6) γ = 90°
Objem buňky	1515.32(11) Å ³
Z	4
Vypočítaná hustota(g/cm ³)	1.367
Absorpční koeficient	0,267
F(000)	656
Rozsah úhlu θ	3,42 ° - 27,47°
Rozsah indexů h, k, l	h(-12;12) k(-15;15) l(-18;18)
Počet reflexí naměřených/nezávislých	6377/3458
Metoda upřesňování	metoda nejmenších čtverců F ²
Data použitá/vyloučená/upřes. parametry	3458/0/221

Data použitá/vyloučená/upřes. parametry	3458/0/221
Goodness-of-fit on F^2	1,027
Konečné R faktory	$R_1 = 0,0446$
R faktory pro všechna data	$R_1 = 0,0786$
Největší zbytková max. a min.	0,291/-0,331
Váhový faktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,1000P)^2 + 0,0000P]^{-1}$
	$P = [F_0^2 + 2Fc^2] / 3$



Obrázek 9: Pohled na nezávislou část *N*-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia.

2.4 Příprava methylovaných a benzylovaných pyridinů

2.4.1 Příprava odpovídajících halogenidů

2.4.1.1 Příprava jodidu N-methyl-4-methyl pyridinia

Jodid N-methyl-4-methyl pyridinia, dále jen 4-PICO-C-I, byl připravován methylovaním 4-picolinu methyljodidem v prostředí diethyletheru.

Na teoretický výtěžek 50 g 4-PICO-C-I bylo do reakční baňky s 20 ml diethyletheru odměřeno 13 ml methyljodidu spolu s 20 ml 4-picolinu. Reakční směs byla zahřívána na vodní lázni o teplotě 45 °C po dobu 3 hodin.

Bílá sraženina produktu se tvořila velmi snadno, tedy ihned po styku obou reaktantů. Po dosažení reakční doby byl produkt odsán na fritě S4.

Výtěžek reakce byl 48 g tedy 96% z teoretického výtěžku.

Produkt byl čištěn rekrystalizací z malého množství methanolu.

2.4.1.2 Příprava jodidu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia

Jodid N-methyl-5ethyl-2-methyl pyridinia, dále jen 5E2M-C-I, byl připravován methylovaním 5-ethyl-2-methyl pyridinu methyljodidem v prostředí diethyletheru.

Teoretický výtěžek byl volen na 70 g. Díky sterickým vlivům více substituovaného pyridinu jsem předpokládal nižší výtěžek methylovaní. Do reakční baňky bylo odměřeno 16 ml methyljodidu spolu s 32 ml 5-ethyl-2-methyl pyridinu a 20 ml diethyletheru. Reakční směs byla zahřívána na vodní lázni po dobu 3 hodin při teplotě 45°C.

Bílá sraženina produktu se dle očekávání netvořila již tak snadno, jako v případě methylace monosubstituovaného pyridinu. Po uplynutí reakční doby byl produkt odsán na fritě S4.

Výtěžek reakce byl 57 g tedy 81% z teoretického výtěžku.

Produkt byl čištěn rekrystalizací z malého množství methanolu.

2.4.1.3 Příprava jodidu N-methyl-2,4,6-trimethyl pyridinia

U této reakce byl díky nejvyšším sterickým zábranám na pyridinovém kruhu předpokládán nejnižší výtěžek. Avšak díky vysoké pořizovací ceně reaktantu musel být volen teoretický výtěžek reakce na 20 g jodidu

N-methyl-2,4,6-trimethyl pyridinia, dále jen 2,4,6,TMP-C-I.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 10 g 2,4,6-trimethyl pyridinu spolu s 12g methyljodidu a 20 ml diethyletheru. Směs byla zahřívána po dobu 4 hodin při teplotě 50 °C. Bílá sraženina produktu se tvořila velmi neochotně, po ukončení reakce byl produkt odsán na fritě S4. Bylo získáno 2,4 g 2,4,6,TMP-C-I což je 12% z teoretického výtěžku. Produkt byl čištěn rekrystalizací z malého množstvím methanolu. Po čištění ovšem nevykrystalizovalo dostatečné množství produktu, aby bylo možné dále pokračovat následnou reakcí na hydroxid.

2.4.1.4 Příprava bromidu N-benzyl-4-methyl pyridinia

Bromid N-benzyl-4-methyl pyridinia byl připravován benzylací 4-methyl pyridinu benzylbromidem v prostředí diethyletheru. Teoretický výtěžek byl volen na 10 g bromidu N-benzyl-4-methyl pyridinia.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 4 g 4-methyl pyridinu spolu s 6,5 g benzylbromidu opět v prostředí 20 ml diethyletheru. Teoretický výtěžek 10 g byl volen takto nízký, s ohledem na toxicitu a těkavost halogenovaného benzylovaného produktu.

Produkt se tvořil ochotně hned po styku obou reaktantů. Směs byla zahřívána po dobu 4 hodin při teplotě 30 °C. Bílá sraženina produktu byla odsána na fritě S4. Bylo získáno 7,3 g produktu což je 73% z teoretického výtěžku. Produkt byl čištěn rekrystalizací z malého množství methanolu.

2.4.1.5 Příprava bromidu N-benzyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia

Bromid N-benzyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia byl připraven přímou benzylací příslušného pyridinu benzylbromidem v prostředí diethyletheru. Teoretický výtěžek byl volen díky větší sterické náročnosti reakce na 30 g.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 12 g 5-ethyl-2-methyl pyridinu spolu s 20 g benzylbromidu. Směs byla magneticky míchána a zahřívána na teplotu 30 °C po dobu 3 hodin. Produkt se dle očekávání netvořil již tak snadno. Bílá sraženina bromidu byla odsána na fritě S4. Bylo získáno 16,2 g produktu což odpovídá 54% z teoretického výtěžku.

Produkt byl čištěn rekrystalizací z malého množství methanolu.

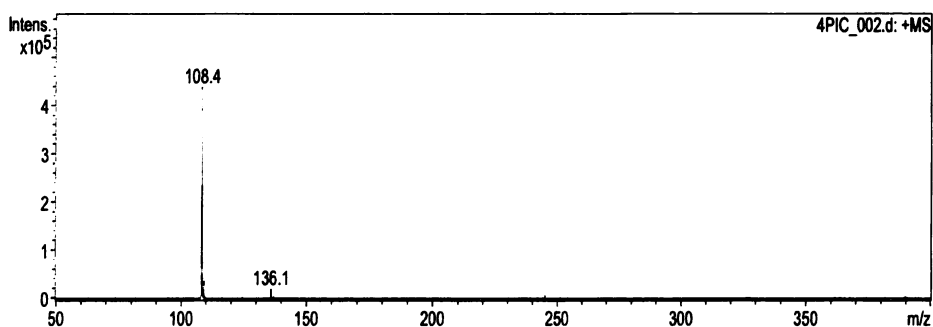
2.4.2 Příprava pyridiniových hydroxidů

Hydroxidy byly připraveny z methanolu rekrystalizovaných jodidů resp. bromidů, reakcí s čerstvým oxidem stříbrným.

Reakce probíhaly při laboratorní teplotě, za intenzivního magnetického míchání v 80 ml destilované vody po dobu 3 hodin. Produkty všech reakcí byly kontrolovány hmotnostní spektrometrií.

Acquisition Parameter

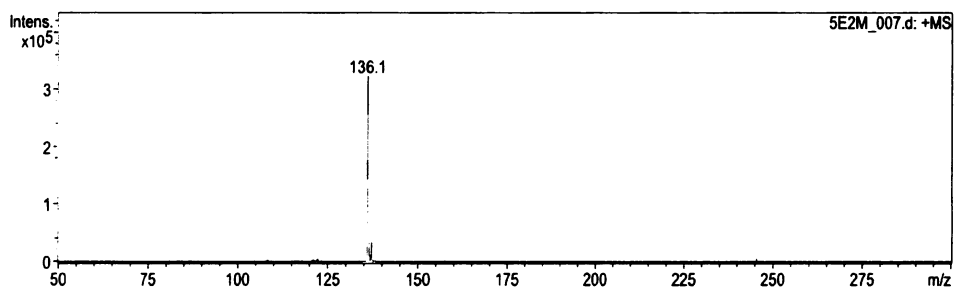
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Enhanced	Scan Begin	50 m/z	Scan End	400 m/z
Capillary Exit	81.5 Volt	Skim 1	14.6 Volt	Trap Drive	54.4
Accumulation Time	8321 μ s	Averages	4 Spectra	Auto MS/MS	off



Na hmotnostním spektru 4-PICO-C-OH vidíme vznik hlavního molekulárního iontu o sumárním vzorci $C_7H_{10}N^+$ kterému odpovídá molární hmotnost 108,2 g/mol. Pík o m/z 136,1 zřejmě odpovídá malému znečištění 5E2M-C-OH, obě látky byly připravovány vedle sebe a zřejmě jsem kontaminoval 4-PICO-C-OH použitím nesprávné míchací tyčinky.

Acquisition Parameter

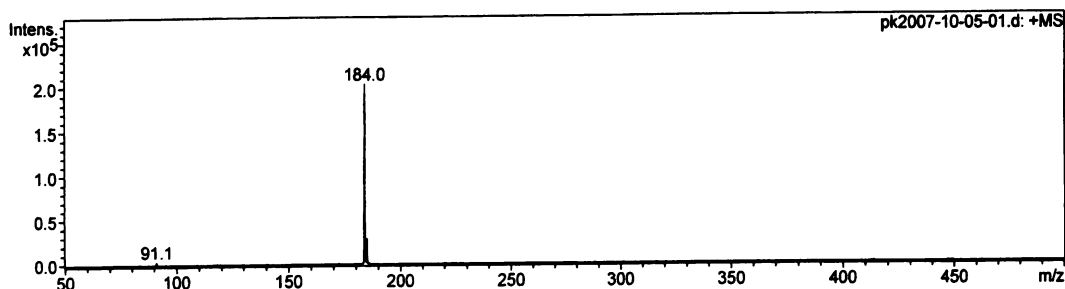
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Enhanced	Scan Begin	50 m/z	Scan End	300 m/z
Capillary Exit	81.5 Volt	Skim 1	14.6 Volt	Trap Drive	54.4
Accumulation Time	8937 μ s	Averages	4 Spectra	Auto MS/MS	off



Na hmotnostním spektru 5E2M-C-OH je patrný vznik molekulárního iontu o molekulové hmotnosti 136 g/mol což odpovídá sumárnímu vzorci $C_9H_{14}N^+$.

Acquisition Parameter

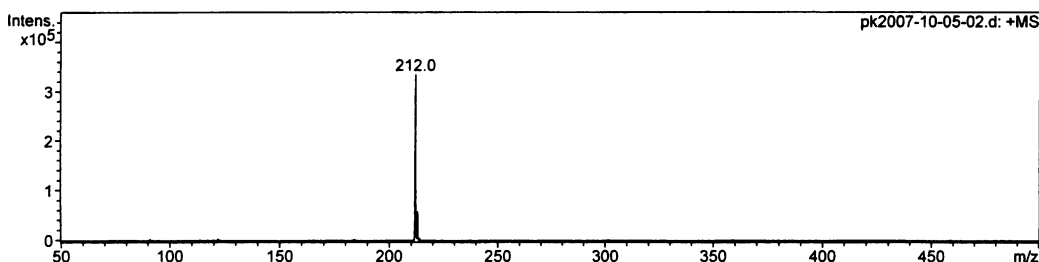
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan Begin	50 m/z	Scan End	500 m/z
Capillary Exit	93.9 Volt	Skim 1	24.5 Volt	Trap Drive	58.0
Accumulation Time	18889 μ s	Averages	10 Spectra	Auto MS/MS	off



Na hmotnostním spektru 4-PICO-B-OH vidíme vznik molekulárního iontu o hmotnosti 184 g/mol což odpovídá sumárnímu vzorci $C_{13}H_{14}N^+$.

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan Begin	50 m/z	Scan End	500 m/z
Capillary Exit	93.9 Volt	Skim 1	24.5 Volt	Trap Drive	58.0
Accumulation Time	11441 μ s	Averages	10 Spectra	Auto MS/MS	off



Na hmotnostním spektru 5E2M-B-OH vidíme vznik molekulárního iontu o molární hmotnosti 212 g/mol což odpovídá sumárnímu vzorci $C_{15}H_{18}N^+$.

U výše uvedených spekter je patrné, že syntéza pyridiniových hydroxidů proběhla dle očekávání. V případě methylovaných hydroxidů byly po uplynutí reakční doby oba roztoky doplněny na 100 ml a titrovány roztokem kyseliny sírové s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence.

Roztoky benzylovaných hydroxidů byly titrovány kyselinou sírovou na fenolftalein.

Pro roztok **4-PICO-C-OH** byla naměřena koncentrace **0,33 mol/l**

Pro roztok **5E2M-C-OH** byla naměřena koncentrace **0,61 mol/l**

Pro roztok **4-PICO-B-OH** byla naměřena koncentrace **0,017 mol/l**

Pro roztok **5E2M-B-OH** byla naměřena koncentrace **0,013 mol/l**

2.5 Příprava pyridiniových solí

2.5.1 Příprava a vlastnosti hydrogensíranu N-methyl-4-methyl pyridinia

Hydrogensíran N-methyl-4-methyl pyridinia, dále jen 4PICO-C HSO₄, byl připraven neutralizační reakcí roztoku příslušného hydroxidu kyselinou sírovou o molární koncentraci 0,3 mol/l ve stechiometrickém poměru 1:1.

K 10 ml hydroxidu N-methyl-4-methyl pyridinia bylo přidáno 10 ml kyseliny sírové, roztok byl následně zahuštěn na vakuové odparce na objem 5 ml a ponechán volně krystalizovat v exsikátoru nad kyselinou sírovou.

Výsledná pevná fáze byla promyta malým množstvím diethyletheru.

Hydrogensíran N-methyl-4-methyl pyridinia je temně fialová tuhá látka s velmi jemnými krystaly jehlicovitého tvaru na vzduchu vlhnocími. Pro RTG strukturní analýzu nebylo možné vybrat vhodné monokrystaly.

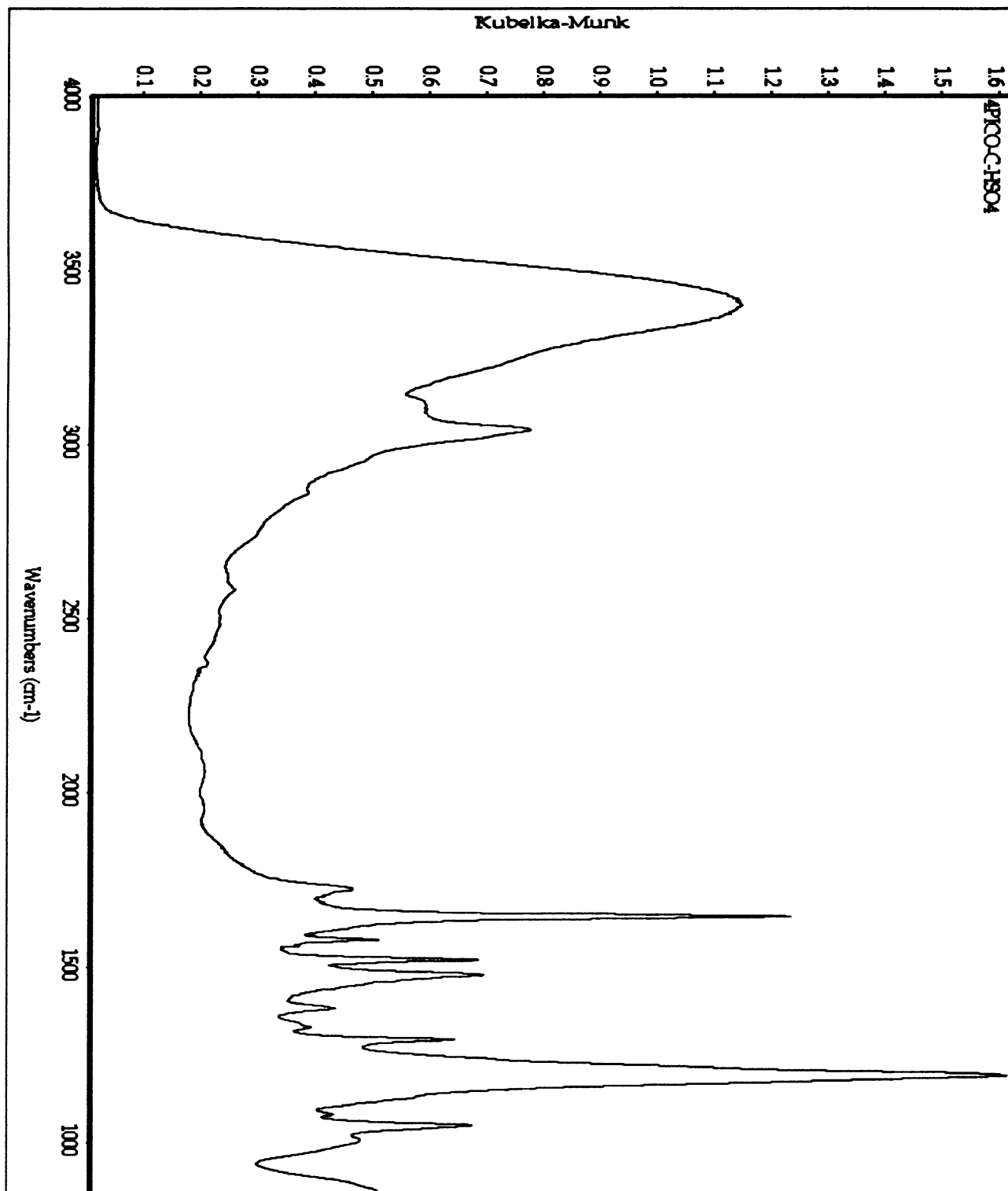
Molární hmotnost hydrogensíranu N-methyl-4-methyl pyridinia je 204,15 g/mol.

Elementární analýza ukázala toto složení.

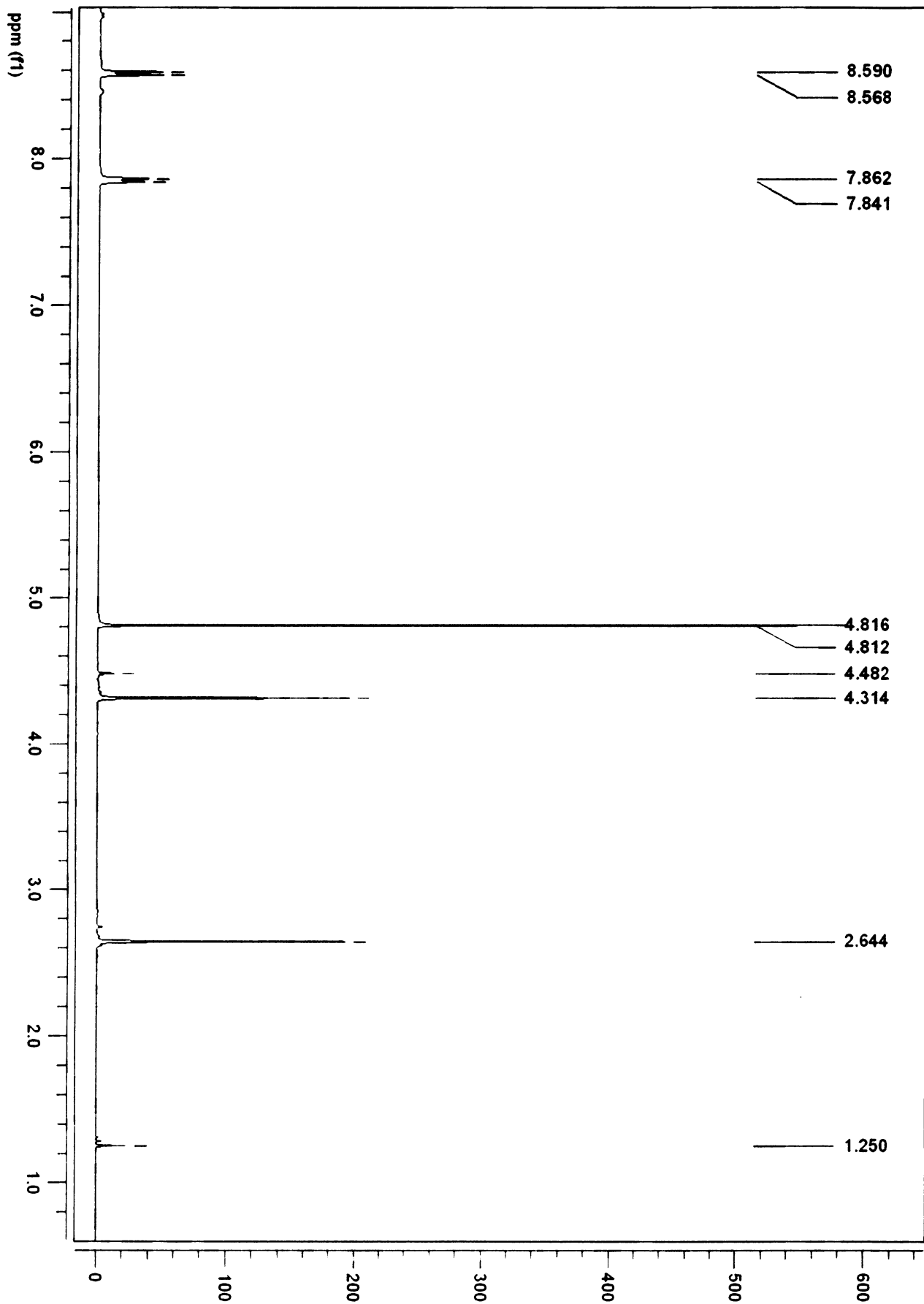
	C %	H %	N %
teorie	41,18	5,43	6,86
nalezeno	38,18	6,31	6,40

Z elementárního složení je patrný vyšší obsah vodíku a nižší obsah uhlíku a dusíku v reálném vzorku oproti teoretickému výpočtu. Poměr dusíku a uhlíku v teorii je 0,1675. Poměr dusíku a uhlíku reálně nalezeném ve vzorku je 0,1676. Přepočteme-li vyšší obsah vodíku na případný obsah krystalové vody dojdeme k formálnímu hydrátu o obsahu 0,39 molů vody na 1 mol soli.. Tento hydrát je pouze hypotetický a je pravděpodobné, že produkt je pouze vlhký a nejde tedy o hydrát.

2.5.1.2 IČ a ^1H NMR spektra hydrogensíranu N-methyl-4-methyl pyridinia



Obrázek 10: IČ spektrum hydrogensíranu N-methyl-4-methyl pyridinia.



Obrázek 11: ^1H NMR spektrum hydrogensíranu *N*-methy-4-methyl pyridinia.

IČ (KBr) :

3381(s); 3041(m); 1712(w); 1627(s); 1589(w); 1573(m); 1486(m); 1187(s);
1063(m)

¹H NMR : δ 2,64 (s; 3H; CH₃-AR); δ 4,31 (s; 3H; CH₃-N); 7,85 (d; 2H; ³J_{HH} = 6,30; CH-C-CH); 8,58 (d; 2H; ³J_{HH} = 6,60; CH-N-CH)

Z infračerveného spektra je patrný silný pás u 1627 cm⁻¹, který odpovídá vibračnímu módu ν_3 hydrogensíranového aniontu [27].

Z vodíkového spektra nukleární magnetické rezonance je patrné, že syntéza N-methyl-4-methyl pyridinia proběhla úspěšně a kationt zůstal po krystalizaci s kyselinou sírovou nezměněn.

2.5.2 Pokus o přípravu hydrogenselenanu

N-methyl-4-methyl pyridinia

Hydrogenselenan, zkráceně 4PICO-C HSeO₄ byl připravován neutralizační reakcí roztoku hydroxidu N-methyl-4-methyl pyridina s kyselinou selenovou o molární koncentraci 0,81 mol/l ve stechiometrickém poměru 1:1.

K 10 ml base bylo přidáno 4 ml roztoku kyseliny selenové výsledná směs byla zahuštěna ke krystalizaci na vakuové odparce na výsledný objem zhruba 5 ml. Tento selenan se nevylučoval ve formě krystalické fáze, ale jen jako velmi hustý mazlavý olej a pro další experimentální činnost nebyl vhodný.

2.5.3 Pokus o přípravu hydrogenseleničitanu N-methyl-4-methyl pyridinia

Hydrogenseleničitan N-methyl-4-methyl pyridinia dále jen 4PICO-C HSeO₃ byl připravován neutralizační reakcí base se zředěným roztokem kyseliny seleničité o molární koncentraci 0,3 mol/l.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 10 ml hydroxidu N-methyl-4-methyl pyridinia a 11 ml kyseliny seleničité, výsledná směs byla zahuštěna na vakuové odparce zhruba na objem 5 ml.

Produkt se vyloučil ve formě malých protáhlých krystalků fialové barvy. Avšak RTG strukturní analýzou bylo zjištěno, že kyselina seleničitá oxiduje methylovou skupinu v para poloze pyridinového kruhu, proto se ve výzkumu dále nepokračovalo.

2.5.4 Příprava a vlastnosti dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia

Analogicky k předchozím přípravám byl dihydrogenfosforečnan N-methyl-4-methyl pyridinia (4PICO-C FOS) syntetizován neutralizační reakcí příslušné base s roztokem kyseliny fosforečné o molární koncentraci 0,5 mol/l.

Tedy k 10 ml base bylo přidáno 6,5 ml kyseliny fosforečné, roztok byl zahuštěn na vakuové odparce na objem 5 ml a byl ponechán k volné krystalizaci v exsikátoru nad kyselinou sírovou.

Dihydrogenfosforečnan N-methyl-4-methyl pyridinia se vyloučil ve formě temně fialových monokrystalků jehlicovitého tvaru. Krystaly jsou na vzduchu stálé a vhodné pro studium RTG difrakcí.

Molární hmotnost látky je 205,15 g/mol.

Elementární složení vypadá takto:

	C %	H %	N %
teorie	40,99	5,89	6,82
nalezeno	37,73	6,11	6,29

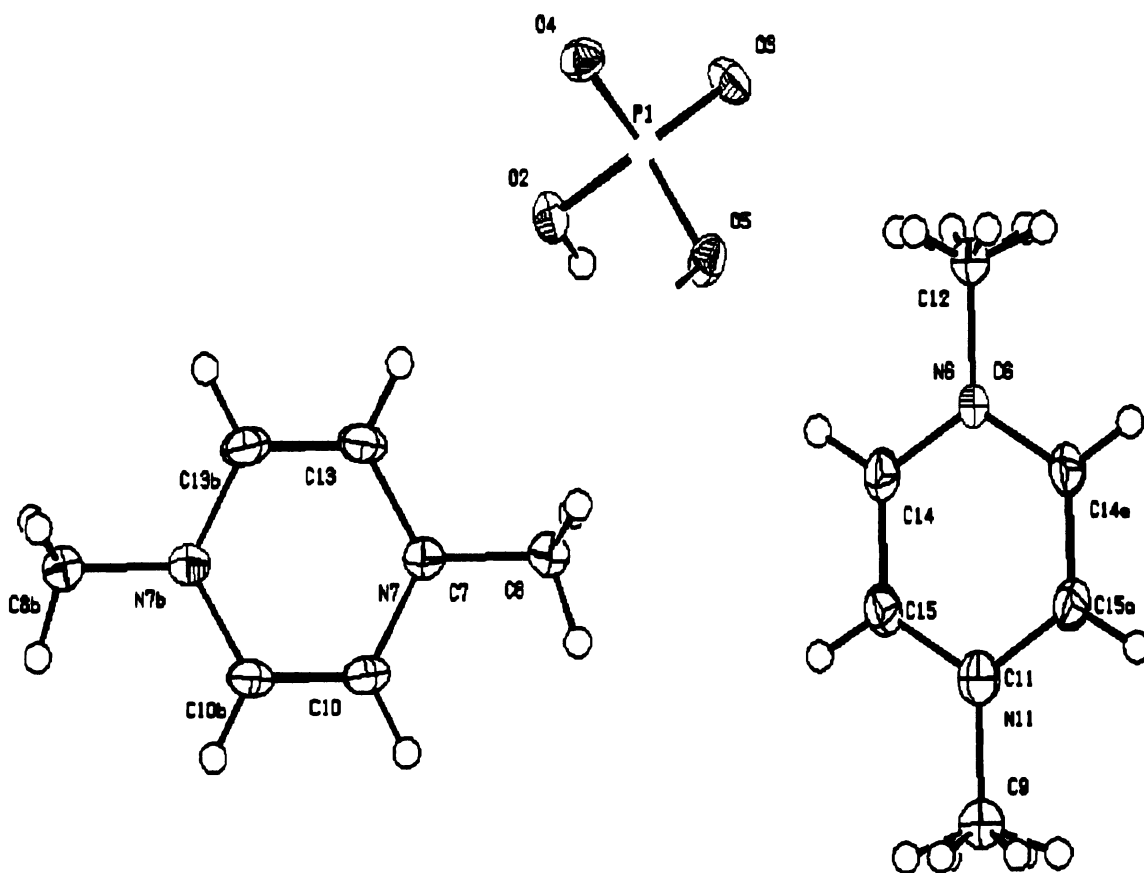
Z elementárního složení je patrný vyšší obsah vodíku a nižší obsah uhlíku a dusíku v reálném vzorku. Poměr dusíku a uhlíku v teorii je 0,166. Poměr dusíku a uhlíku v reálně nalezeném ve vzorku je 0,167. Přepočteme-li poměrně vyšší obsah vodíku na případnou krystalovou vodu zjistíme, že formálně jde o 0,21 hydrát. Z dat RTG strukturní analýzy je však zřejmé, jak uvidíme dále, že nejde o krystalovou vodu, ale produkt je opravdu jen vlhký.

2.5.4.1 Základní krystalografická data dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia

Sumární vzorec	C ₇ H ₁₂ N O ₄ P
Molární hmotnost látky	205,15
Teplota při měření	293 K
Vlnová délka záření	0.71073 Å
Krystalová soustava	monoklinická
Prostorová grupa	C ₂ /c
Mřížkové parametry	a = 15,8940(4) α = 90,00 b = 16.1480(3) β = 108.4290 c = 7.58500(10) γ = 90,00
Objem buňky	1846.90(6) Å ³
Z	8

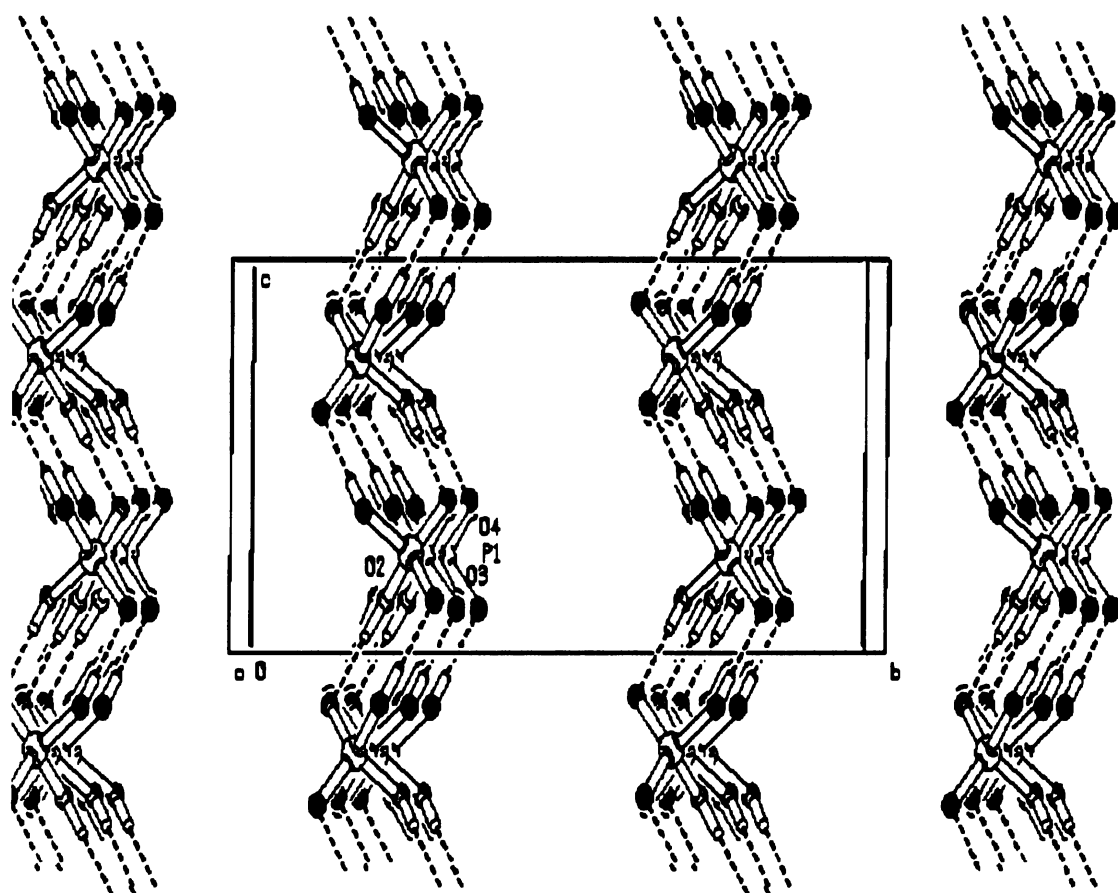
Vypočítaná hustota(g/cm ³)	1,476
Absorpční koeficient	0,281
F(000)	864
Rozsah úhlu θ	1,85° - 27,52°
Rozsah indexů h, k, l	h(-20;20) k(-20;20) l(-9;9)
Počet reflexí naměřených/nezávislých	4164 /2119
Metoda upřesňování	metoda nejmenších čtverců F ²
Data použitá/vyloučená/upřes. parametry	2119/0/128
Goodness-of-fit on F ²	1,070
Konečné R faktory	R ₁ = 0,029
R faktory pro všechna data	R ₁ = 0,0370
Největší zbytková max. a min.	0,412/-0,474
Váhový faktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0621P)^2 + 1,2962P]^{-1}$ $P = [F_0^2 + 2Fc^2] / 3$

Nezávislá část molekuly dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia obsahuje dvě poloviny kationtů, druhá polovina každého kationtu je generovaná operací symetrie. Nezávislá část obsahuje dále jeden aniont dihydrogenfosforečnanový. Počet vzorcových jednotek v buňce je osm. Pohled na nezávislou část molekuly je na obrázku 12.



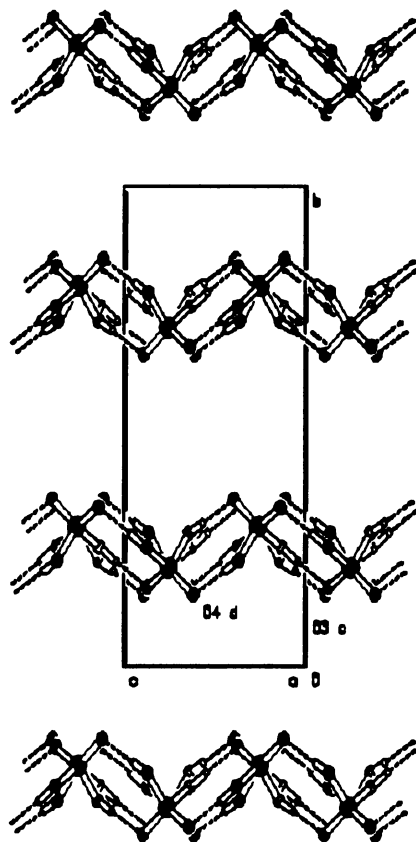
Obrázek 12: Pohled na nezávislou část dihydrogenfosforečnanu *N*-methyl-4-methyl pyridinia.

Dle očekávání je ve struktuře přítomna síť vzájemně propojených dihydrogenfosforečnanových aniontů. Tato síť je jednorozměrná a je spojena vodíkovými vazbami o délce $2,5666 \text{ \AA}$ (O5--H1..O4) a $2,5572 \text{ \AA}$ (O2--H2..O3). Tyto aniontové vlasce procházejí v buňce ve směru krystalografické osy *c* jak je patrné na obrázku 13.



Obrázek 13: Pohled na aniontovou síť ve směru krystalografické osy *b*.

Tyto aniontové řetězce dihydrogenfosforečnanových jednotek jsou ve struktuře od sebe izolovány a to ve všech směrech, vazebně neinteragují, což ukazuje pohled na obrázku 14.

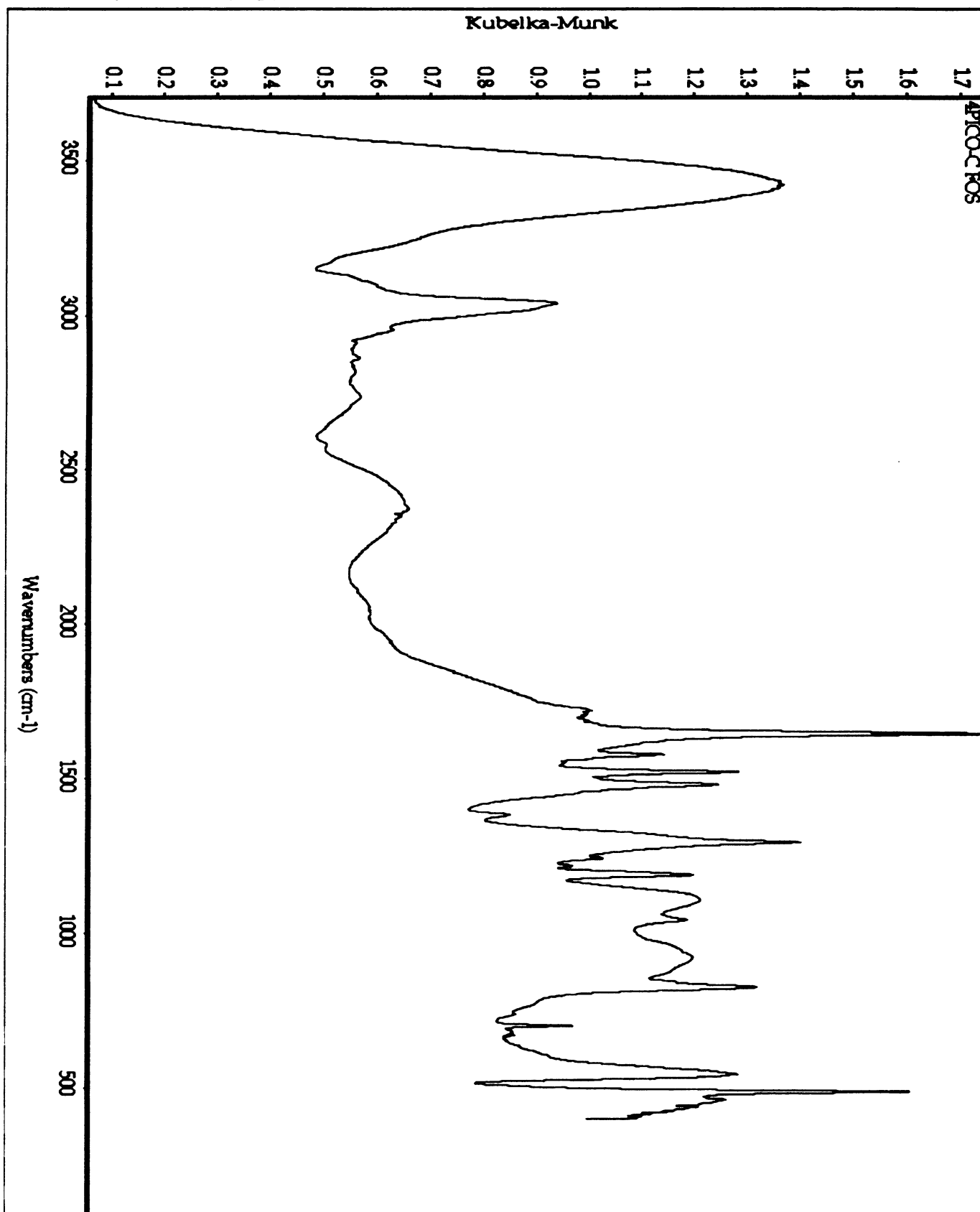


Obrázek 14: Pohled na aniontové vlasce ve struktuře dihydrogenfosforečnanu *N*-methyl-4-methyl pyridinia ve směru kystalografické osy *a*

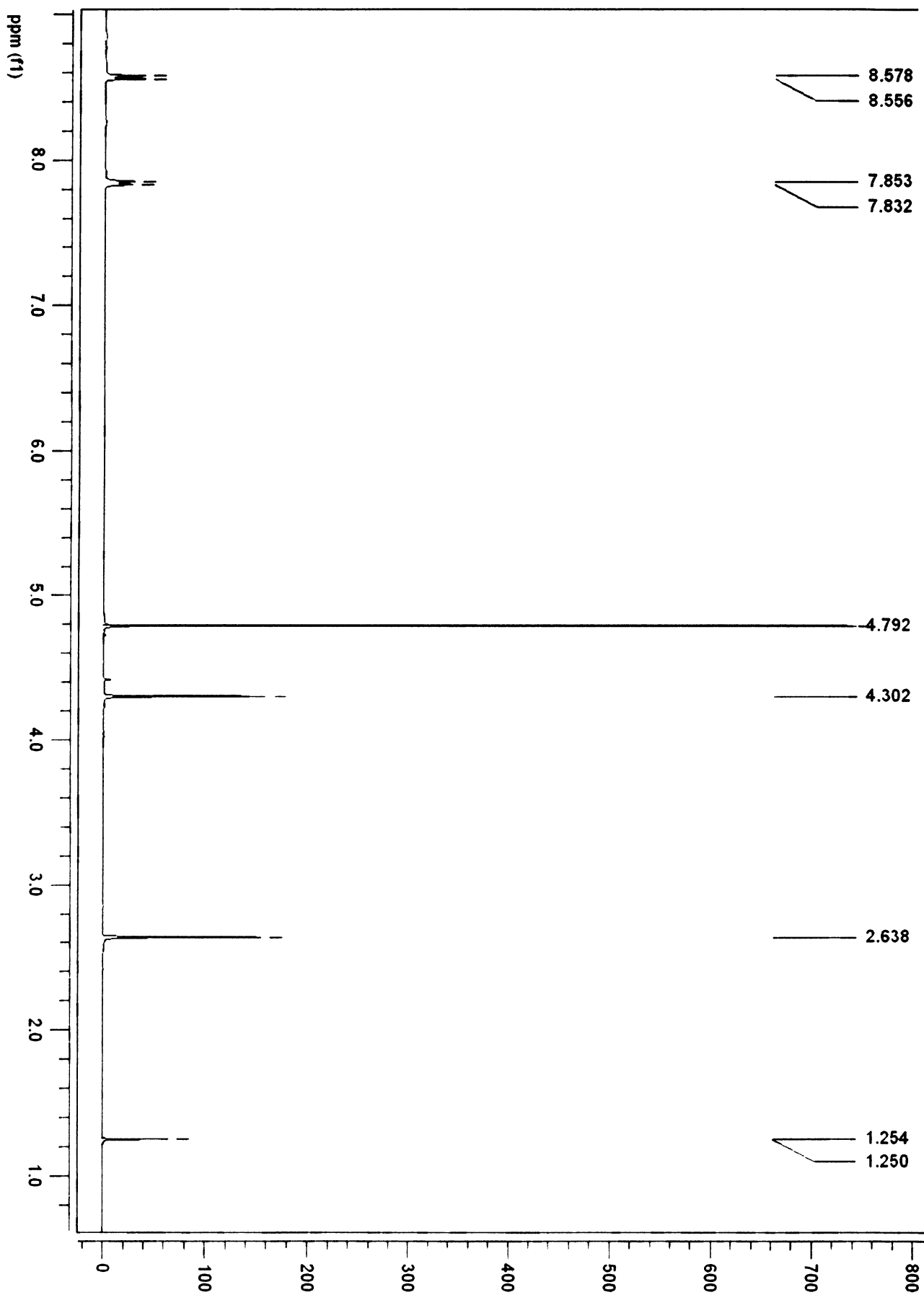
Z výše uvedených strukturních faktů je zřejmé, že v krystalu dihydrogenfosforečnanu *N*-methyl-4-methyl pyridinia jsou přítomny takové strukturní motivy, které predikují možnost transportu protonu v definovaném směru. V tomto případě ve směru krystalografické osy *c*.

2.5.4.2 IČ a NMR spektra dihydrogenfosforečnanu

N-methyl-4-methyl pyridinia



Obrázek 15: IČ spektrum dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia



Obrázek 16: ^1H NMR spektrum dihydrogenfosforečnanu *N*-methyl-4-methylpyridinia

IČ (KBr) :

3427 (s), 3039 (s), 1644 (s), 1577 (w), 1521 (m), 1479 (m), 1293 (m),
1187 (s), 1107 (w), 1107(w), 1042(w), 920 (w), 825 (m), 701 (m), 545 (m),
488 (s)

$^1\text{H NMR}$: δ 2,64 (s; 3H; $\text{CH}_3\text{-AR}$); δ 4,30 (s; 3H; $\text{CH}_3\text{-N}$); 7,84 (d; 2H; $^3J_{\text{HH}} =$
6,30; CH-C-CH); 8,57 (d; 2H; $^3J_{\text{HH}} = 6,60$; CH-N-CH)

Z infračerveného spektra jsou viditelné pásy u 1042 a 1107 cm^{-1} , což je charakteristický projev vibračních módů dihydrogenfosforečnanového aniontu.[27] Vibrační projevy kationu nebyly interpretovány. Kationt byl dále charakterizován NMR.

Z vodíkového NMR spektra je patrné, že syntéza kationtu N-methyl-4-methyl pyridinia proběhla úspěšně. Je zřejmé, že kationt zůstal po krystalizaci s kyselinou fosforečnou nezměněn.

2.5.5 Příprava a vlastnosti hydrogensíranu

N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia

Hydrogensíran N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridina ($5\text{E}2\text{M-C HSO}_4$) byl připraven neutralizační reakcí roztoku příslušné base s roztokem zředěné kyseliny sírové o koncentraci 0,3 mol/l. Tedy do reakční baňky bylo smíšeno 10 ml hydroxidu spolu s 20 ml kyseliny sírové. Reakční směs byla zahuštěna ke krystalizaci na vakuové odparce na objem zhruba 5 ml. Roztok byl ponechán k volné krystalizaci v exsikátoru nad koncentrovanou kyselinou sírovou.

Hydrogensíran N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia se vyloučil ve formě jemně krystalické pevné fáze temně fialové barvy, avšak se nepodařilo vybrat vhodný monokrystal pro RTG strukturní analýzu.

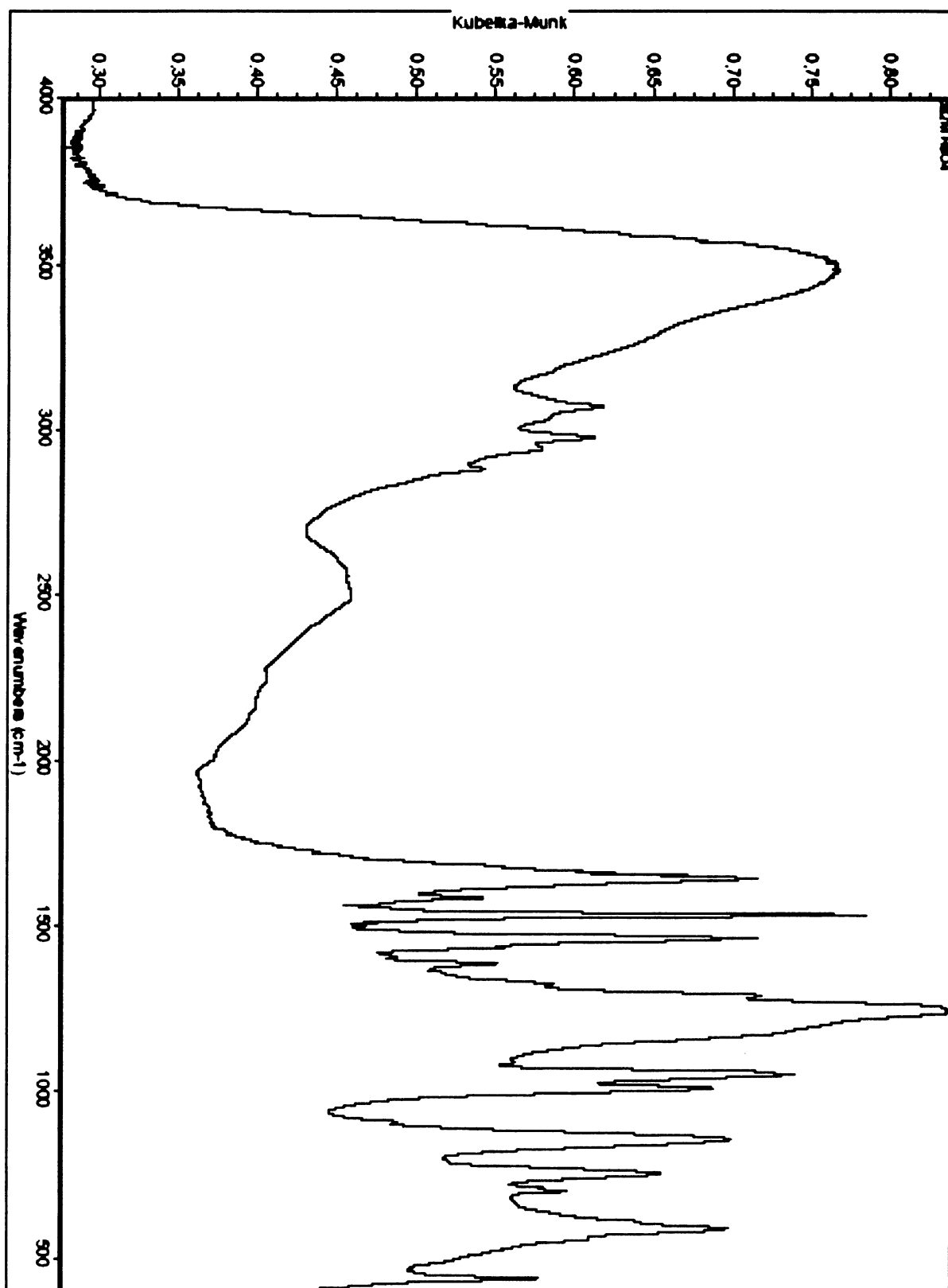
Molární hmotnost je 233,282 g/mol.

Elementární složení vypadá takto:

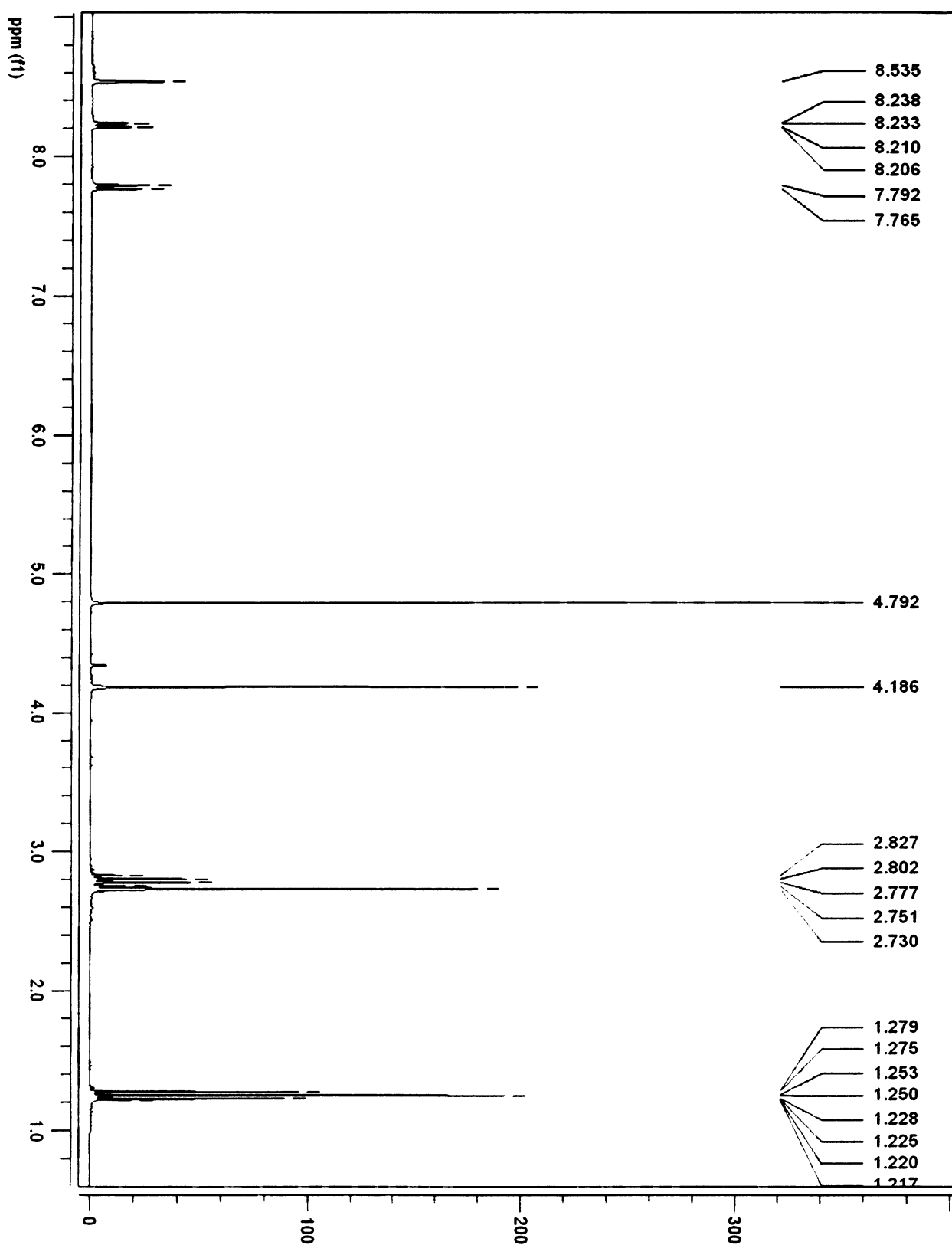
	C %	H %	N %
teoret.	46,33	6,48	6,00
analyzováno	42,39	7,21	5,54

Z výsledků elementární prvkové analýzy je patrný vyšší obsah vodíku a nižší obsah uhlíku a dusíku v reálném vzorku. Poměr dusíku a uhlíku v teorii je 0,130. Poměr dusíku a uhlíku nalezeném ve vzorku je 0,131. Přepočteme-li vyšší obsah vodíku na případnou krystalovou vodu dojdeme k formálnímu hydrátu o obsahu 0,84 molů vody na 1 mol soli. Je pravděpodobné, že se nejedná o krystalovou vodu, ale produkt je jen vlhký.

2.5.5.1 IČ a ^1H NMR spektrum hydrogensíranu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia



Obrázek 17: IČ spektrum hydrogensíranu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia.



Obrázek 18: ^1H NMR spektrum hydrogensíranu *N*-methyl-5-ethyl-2-methylpyridinia.

IČ (KBr) :

3478 (s), 1643 (m), 1583 (w), 1532 (s), 1462 (m), 1385 (w), 1238 (s), 1050 (m), 1009 (w), 857 (m), 754 (w), 701 (w), 896 (m)

$^1\text{H NMR}$: δ 1,25 (t; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 7,79$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-AR}$); δ 2,73 (s; 3H; $\text{CH}_3\text{-AR}$); δ 2,79 (q; 2H; $^3J_{\text{HH}} = 7,82$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-AR}$); δ 4,19 (s; 3H; $\text{CH}_3\text{-N}$); δ 7,78 (d; 1H; $^3J_{\text{HH}} = 8,39$; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}$); δ 8,22 (d, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 8,39$; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}$); δ 8,53 (s; 1H; $\text{CH}_3\text{-C-CH-N}$)

Z infračerveného spektra je vidět silný pás při 1532 cm^{-1} , který odpovídá vibračnímu módu ν_3 hydrogensíranového aniontu.

Z $^1\text{H NMR}$ spektra je zřejmé, že syntéza kationtu hydrogensíranu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia proběhla úspěšně a kationt zůstal po krystalizaci s kyselinou sírovou v konečném produktu nezměněn.

2.5.5 Pokus o přípravu hydrogenselenanu N-methyl- 5-ethyl- 2-methyl pyridinia

Hydrogenselenan N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia ($5\text{E}2\text{M-C H}_2\text{SeO}_4$) byl připravován reakcí hydroxidu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia se zředěnou kyselinou selenovou o koncentraci 0,81 mol/l.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 7,4 ml kyseliny a 10 ml příslušného roztoku base. Reakční směs byla zahuštěna na vakuové odparce na objem zhruba 5 ml.

Výsledný hydrogenselenan nekrystalizoval ve formě monokrystalu, ani netvořil pevnou fázi vytvořil pouze velmi hustý tmavý olej, který se použitými preparativními metodami nepodařilo přimět ke krystalizaci. Od dalšího výzkumu bylo vzhledem k výše uvedeným skutečnostem upuštěno.

2.5.6 Pokus o přípravu hydrogenseleničitanu

N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia

Hydrogenseleničitan N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia (5E2M-C HSeO₃) byl připravován neutralizační reakcí příslušného hydroxidu se zředěným roztokem kyseliny seleničité o koncentraci 0,3 mol/l.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 10 ml roztoku hydroxidu spolu s 20 ml kyseliny seleničité. Směs byla zahuštěna ke krystalizaci na vakuové odparce na objem zhruba 5 ml.

Po rentgenostrukturní analýze bylo zjištěno, že krystal vybraný pro analýzu byl vykrytalizovaný bromid N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia, tedy jeden z meziproduktů syntézy. Lze ovšem předpokládat, že došlo k oxidaci produktu stejně jako v případě N-methyl-4-methyl pyridinia.

2.5.7 Příprava a vlastnosti dihydrogenfosforečnanu

N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia

Dihydrogenfosforečnan N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia dále jen 5E2M-C H₂PO₄ byl připraven neutralizační reakcí příslušné base se zředěným roztokem kyseliny fosforečné o koncentraci 0,5 mol/l.

Do reakční baňky bylo nadávkováno 10 ml hydroxidu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia spolu s 12 ml kyseliny fosforečné.

Směs byla zahuštěna ke krystalizaci na vakuové odparce zhruba na objem 5 ml.

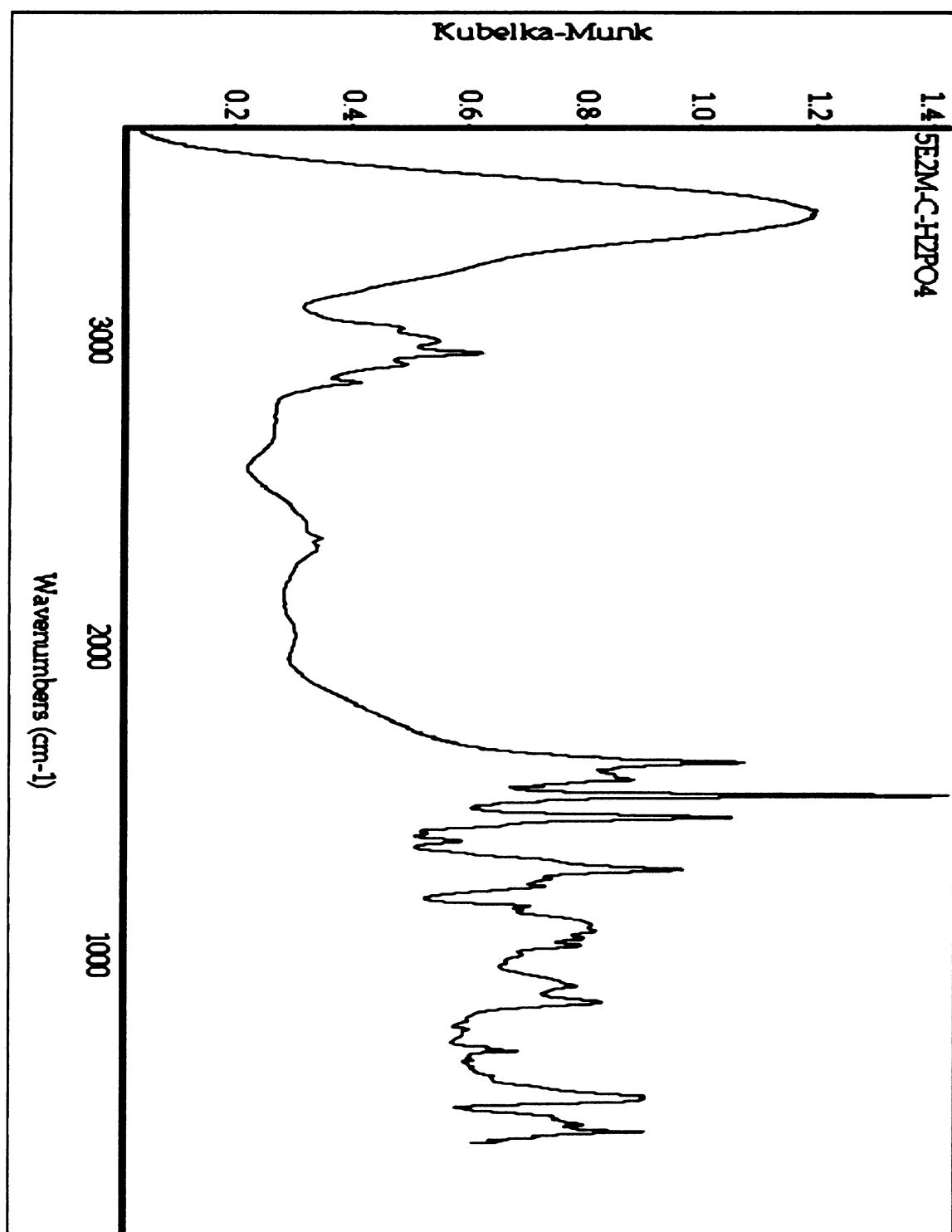
Dihydrogenfosforečnan N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia se vyloučil ve formě polykrystalické fáze temně fialové barvy, avšak monokrystal vhodný pro RTG strukturní analýzu se nalézt nepodařilo. Molární hmotnost je 233,2 g/mol.

Elementární složení vypadá takto:

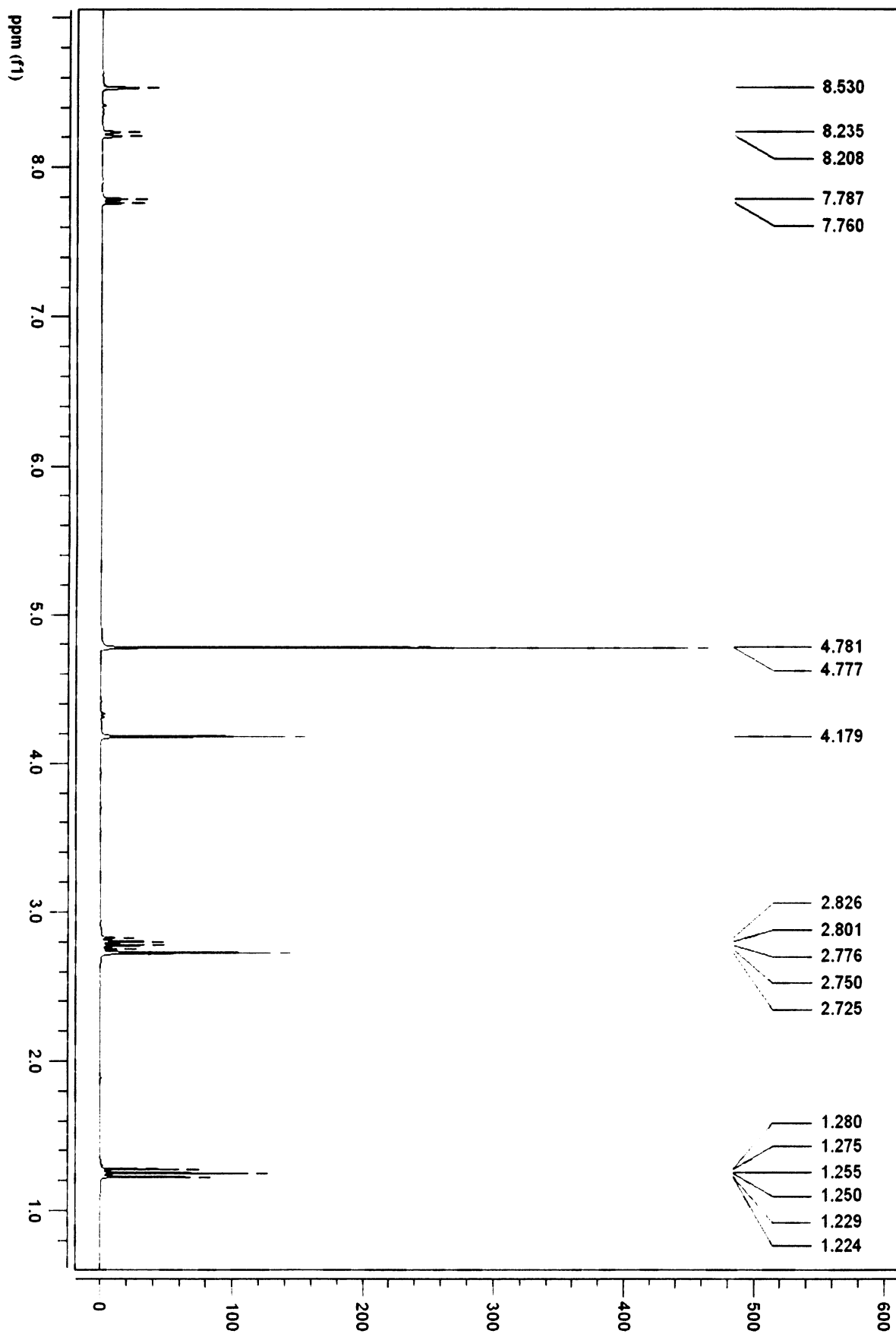
	C %	H %	P %
teorie	46,35	6,92	6,00
nalezeno	40,35	7,73	5,15

Z elementárního složení je patrný vyšší obsah nalezeného vodíku a nižší obsah uhlíku a dusíku v reálném vzorku. Poměr dusíku a uhlíku v teorii je 0,130. Poměr dusíku a uhlíku v reálném vzorku je 0,127. Přepočteme-li vyšší obsah vodíku na případnou krystalovou vodu, dojdeme k formálnímu hydrátu o obsahu 0,93 molů vody na 1 mol soli. To se sice blíží k monohdrátu, ale z předchozích analogií a hlavně RTG struktury 4-PICO-C H₂PO₄ lze předpokládat, že jde spíše jen o vlhkost.

2.5.7.1 IČ a ^1H NMR spektrum dihydrogenfosforečnanu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia



Obrázek 19: IČ spektrum dihydrogenfosforečnanu 5-ethyl-2-methyl pyridinia.



Obrázek 20: ^1H NMR spektrum dihydrogenfosforečnanu 5-ethyl-2-methyl pyridinia .

IČ (KBr) :

3427 (s), 2973 (w), 1637 (m), 1530 (s), 1578 (m), 1289 (m), 1089 (w), 1062 (w), 1041 (w), 910 (w), 857 (w), 548 (m), 439 (m)

¹H NMR : δ 1,25 (t; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 7,81$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-AR}$); δ 2,73 (s; 3H; $\text{CH}_3\text{-AR}$); 2,79 (q; 2H; $^3J_{\text{HH}} = 7,82$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-AR}$); δ 4,18 (s; 3H; $\text{CH}_3\text{-N}$); δ 7,77 (d; 1H; $^3J_{\text{HH}} = 8,39$; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}$); δ 8,22 (d, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 8,39$; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}$); δ 8,52 (s; 1H; $\text{CH}_3\text{-C-CH-N}$)

Z výčtu vlnočtů jsou patrné tři typické pásy 1089, 1062, 1041 cm^{-1} , které odpovídají vibračním módům dihydrogenfosforečnanového aniontu.[27]. Další pásy nebyly přiřazeny z důvodu složitých vibračních projevů organického kationtu, podrobný popis IČ spekter není ani cílem mé diplomové práce.

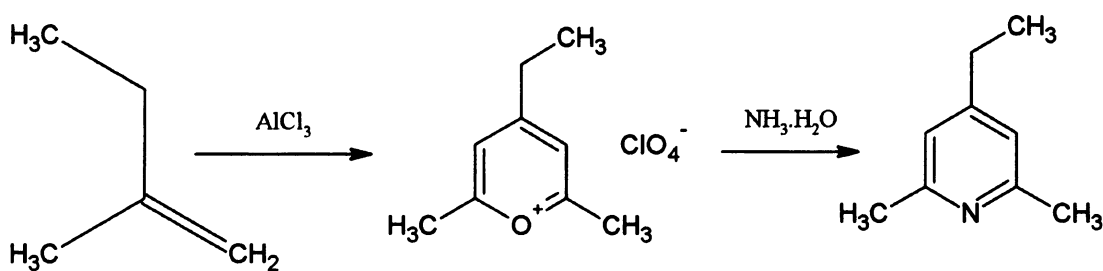
Z ¹H NMR spektra je patrné, že syntéza kationtu dihydrogenfosforečnanu 5-ethyl-2-methyl pyridinia proběhla úspěšně a kationt zůstal po krystalizaci kyselinou fosforečnou nezměněn.

3. Diskuze a závěr

3.1 Syntéza

U protonových vodičů solného typu, tedy s organickým kationtem a anorganickým aniontem se na přenosu protonu v zásadní míře podílejí vodíkové vazby mezi aniontovými jednotkami. Musíme tedy použít takový organický kationt, který sám vodíkové vazby tvořit nemůže. Po přečtení práce Urbana a Volkeho [5], kteří syntetizovali substituované pyridiny, jsem se začal zabývat myšlenku nasubstituovat pyridinový dusík a tím získat dusík kvartérní, který celému kationtu zablokuje schopnost tvořit vodíkové vazby. Tyto kationty by pak bylo nejlepší izolovat ve formě hydroxidů. Dalším krokem by byla krystalizace s anorganickým aniontem.

Mé první syntetické pokusy o přípravu kationtu se opíraly o práce [12,13] tedy o Friedel-Craftsovu diacetylaci 2-methyl-2-butenu za vzniku 4-ethyl-2,6-dimethylpyrilia.



Obrázek 21: Schéma přípravy 4-ethyl-2,6-dimethylpyrilia.

Syntetická obtížnost reakce, nízký výtěžek a hlavně problém převedení vzniklých chloristanů na hydroxidy (ty jsem se snažil převést na ionexové koloně bez výraznějšího úspěchu) mě donutily najít jiný způsob přípravy kationtů.

Zvolil jsem tedy cestu methylace a benzylace komerčně vyráběných pyridinů. U těchto reakcí se dal předpokládat vyšší výtěžek reakce a hlavně jednodušší převedení vzniklých halogenidů na hydroxidy reakcí s oxidem stříbrným.

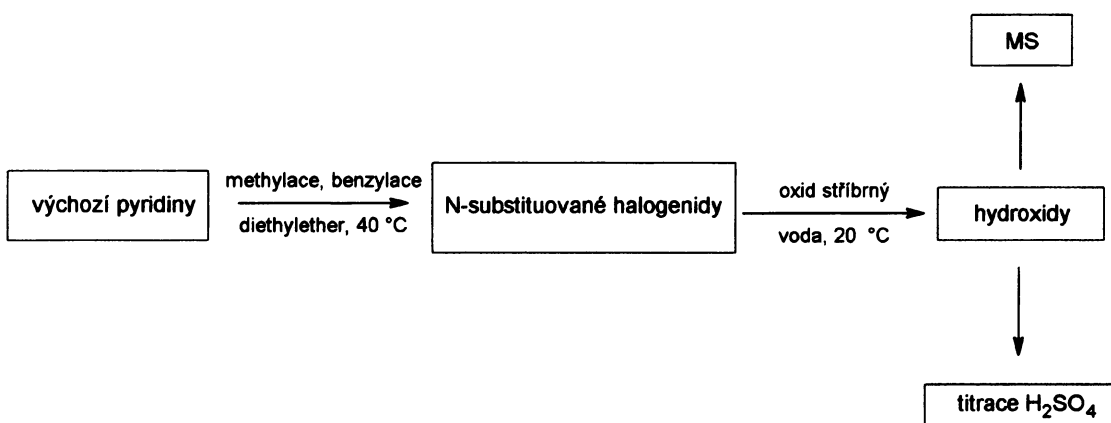
Zvolil jsem komerčně dostupné pyridiny : 4-methyl pyridin, 5-ethyl-2-methyl pyridin a 2,4,6-trimethyl pyridin. Tyto pyridiny jsem převedl na kvartérní sůl v prostředí diethyletheru methyljodidem a benzylbromidem. Výtěžek reakcí klesal v řadě se zvyšujícím se počtem substituentů na pyridinovém jádře.

Lepším činidlem se v mém případě ukázal být methyljodid.

Halogenidy jsem čistil rekrystalizací z malého množství methanolu.

Takto připravené halogenidy byly převedeny na hydroxidy reakcí s čerstvým oxidem stříbrným. V tomto momentu jsem všechny roztoky analyzoval hmotnostní spektrometrií a kvalitativně tak potvrdil průběh reakcí.

Pro určení koncentrace roztoků jsem hydroxidy titroval kyselinou sírovou a zjistil jsem, že konverze na hydroxid proběhla v uspokojivé míře jen u hydroxidu N-methyl-4-methyl pyridinia a N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia. U všech dalších reakcí (benzylace 4-methyl pyridinu, 5-ethyl-2-methyl pyridinu a methylace 2,4,6-trimethyl pyridinu) byl zřejmě ze stérických vlivů výtěžek minimální. Dále jsem pokračoval jen s roztoky hydroxidu N-methyl-4-methyl pyridinia a 5-ethyl-2-methyl pyridinia .



Obrázek 22: Blokové schéma první části syntézy pyridiniových solí.

Krystalizace solí probíhaly ve stechiometrickém poměru neutralizačními reakcemi s anorganickými kyselinami. Produkty krystalizovaly volně v exsikátoru nad kyselinou sírovou. Ochota ke krystalizaci klesala stejně, jako u kvarterizací, tedy nejlépe krystalizovaly soli s N-methyl-4-methyl pyridiniovým kationtem a pak s N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridiniovým kationtem. Jako anionty byly zvoleny dihydrogenfosforečnanový, hydrogensíranový, hydrogenselenanový a hydrogenseleničitanový aniont. Byly připraveny čtyři nové, dosud nepopsané látky.

Dihydrogenfosforečnan N-methyl-4-methyl pyridina vykrytalizoval ve formě monokrystalu vhodného k rentgenostrukturní analýze. Dále byl charakterizován kombinací elementární prvkové analýzy a nukleární magnetické rezonance. Bylo změřeno IČ spektrum v kterém byly přiřazeny pásy dihydrogenfosforečnanového aniontu. Pásy organického kationtu nebyly díky složitým vibračním projevům řešeny. Ramanova spektra nebyla měřena z důvodů tmavé barvy preparátu a jeho tepelné degradaci při měření.

Hydrogensíran N-methyl-4-methyl pyridinia se vyloučil ve formě jemně krystalické pevné fáze. Tedy nebyl podroben rentgenostrukturní analýze. Síran byl alespoň charakterizován kombinací elementární prvkové analýzy a nukleární magnetické rezonance, která potvrdila přítomnost očekávaného kationtu. Infračervená spektrometrie potvrdila přítomnost hydrogensíranového aniontu. Z infračerveného spektra se poukazovalo pouze na anion. Přiřazení pásů kationtu nebylo provedeno, z důvodů již zmíněné charakterizace NMR a jeho složitým vibračním projevům. Ramanova spektra nebyla měřena díky velmi tmavé barvě preparátu a jeho tepelné degradaci při měření.

U hydrogensíranu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia, který se stejně jako v případě jeho monosubstituovaného analogu vyloučil ve formě polykrystalické fáze, byla opět provedena charakterizace kombinací elementární prvkové analýzy a nukleární magnetické rezonance.

Ta potvrdila přítomnost kationtu N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia.

Z infračervených spekter byla potvrzena přítomnost očekávaného aniontu, pásy kationtu nebyly díky složitým vibračním projevům přiřazeny.

Ramanova spektra nebyla měřena díky velmi tmavé barvě preparátu a jeho tepelné degradaci při měření.

Dihydrogenfosforečnan N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia je nově připravená látka polykrystalické struktury. V této struktuře by se dala očekávat analogická aniontová síť jako v případě 4PICO-C H_2PO_4 . Látku se bohužel nepodařilo dovést k monokrystalu a tak byla charakterizována opět kombinací elementární analýzy a nukleární magnetické rezonance. Z infračervených spekter byly opět přiřazeny jen pásy aniontu. Díky velmi tmavé barvě preparátu nebylo možno měřit Ramanova spektra.

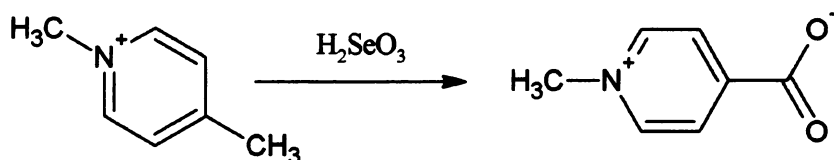
Z elementárních analýz výše uvedených produktů jsou patrné rozpory v nalezeném obsahu dusíku, uhlíku a vodíku oproti teoretickému předpokladu. Vyšší obsah nalezeného vodíku by mohl znamenat že soli krystalizovaly jako hydráty. Po přepočtení vyššího obsahu vodíku na případnou krystalovou vodu (její obsah odpovídá zlomkům molu na 1 mol soli) a ze znalosti struktury 4-PICO- H_2PO_4 je spíše pravděpodobné, že získané produkty nebyly dostatečně vysušeny.

Další mnou připravené látky, tedy hydrgenselenan N-methyl-4-methyl pyridinia a hydrogenselenan N-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia byly získány pouze ve formě mazlavého oleje a nebyly dále blíže charakterizovány.

V případě krystalizace piridiniových hydroxidů s kyselinou seleničitou došlo k dvěma odlišným výsledkům.

U reakce hydroxidu N-methyl-4-methyl pyridina s kyselinou seleničitou se podařilo izolovat monokrystal, ale po rentgenostrukturní analýze se zjistilo,

že došlo k oxidaci methyly v para poloze na karboxylát, jak uvádí reakce na obrázku 23.



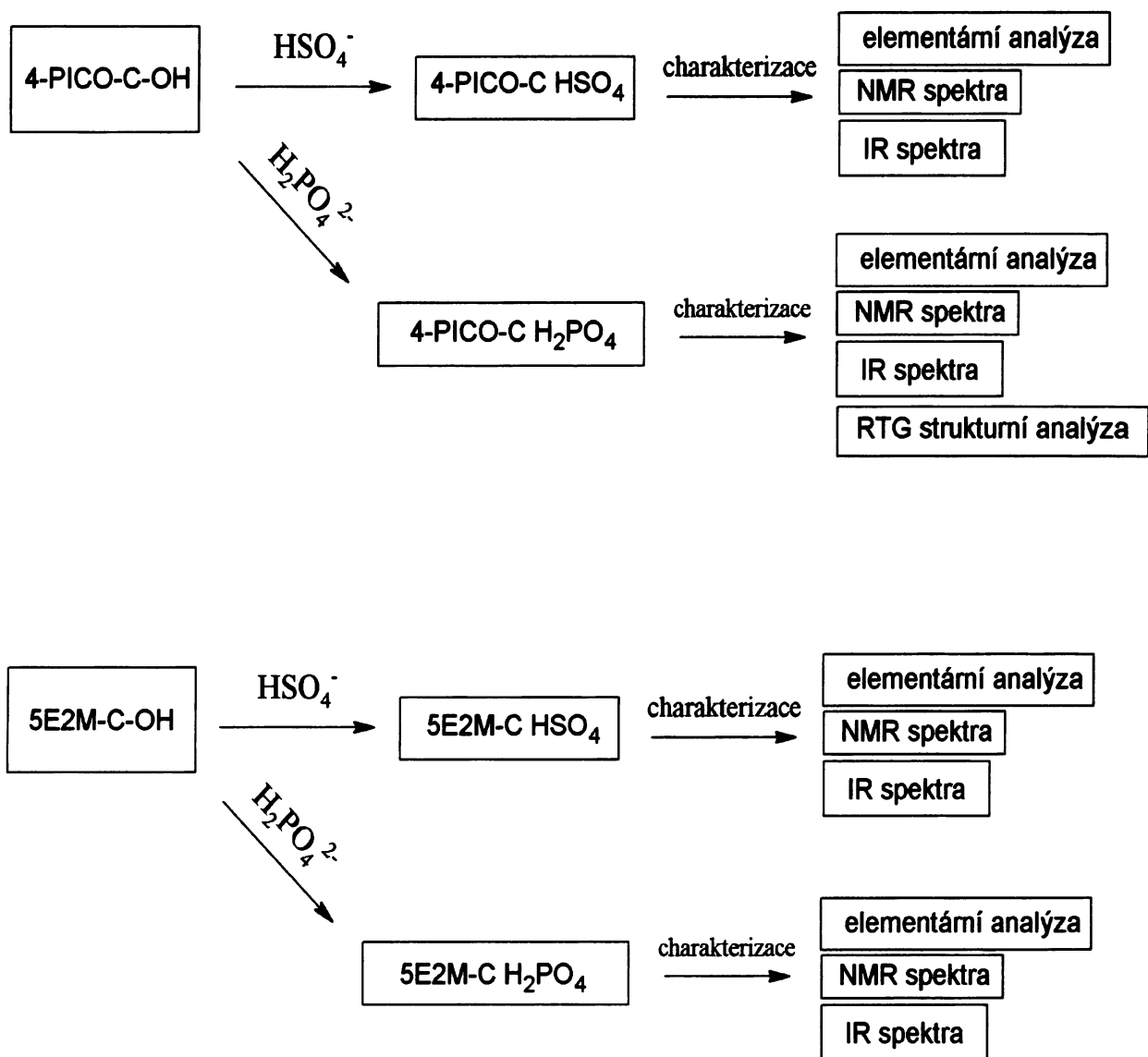
Obrázek 23: Oxidace *N*-methyl-4-methyl pyridinia kyselinou seleničitou na příslušný karboxylát.

Oxidace oxidem seleničitým se v organické chemii používají například na selektivní oxidaci methylové a methylenové skupiny, sousedící s karbonylovou skupinou v olefinech.

Např. oxidace acetaldehydu oxidem seleničitým na glyoxal [30]. Tyto reakce jsou popsány pouze v olefinech, ale v jisté analogii jde v mém případě také o oxidaci methylové skupiny v sousedství dvojné vazby. Mohlo by být zajímavé prozkoumat, zda-li by se takto daly takto selektivně oxidovat methylové skupiny i na aromatickém jádře.

U krystalizace hydroxidu *N*-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia s kyselinou seleničitou se po rentgenostrukturní analýze vybraného monokrystalu zjistilo, že šlo o vykrystalizovaný meziproduct, tedy o bromid *N*-methyl-5-ethyl-2-methyl pyridinia. To se může stát, k rentgenostrukturní analýze se vybírá ten nejvhodněji vypadající krystal, což v tomto případě byl nezreagovaný bromid.

To však také znamená, že konverze bromidu na hydroxid nebyla zcela úspěšná. Na obrázku 24 vidíme blokové schéma konečných produktů a způsobů charakterizace.



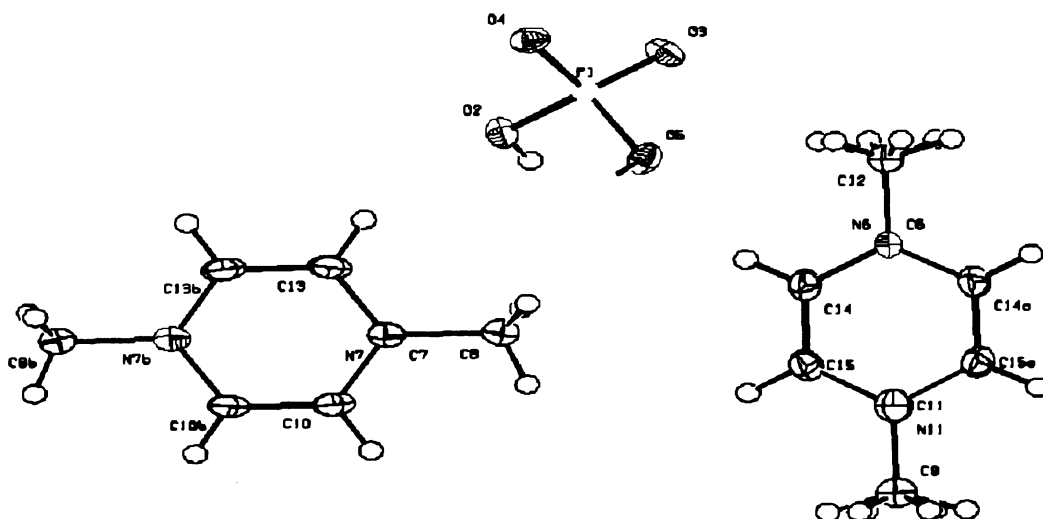
Obrázek 24: Přehled konečných produktů a způsobů charakterizace.

3.2 Struktura dihydrogenfosforečnanu

N-methyl-4-methyl pyridinia

Dihydrogenfosforečnan N-methyl-4-methyl pyridinia jako jediný vykrytalizoval ve formě monokrystalu, vhodného pro rentgenostrukturní analýzu.

Struktura obsahuje tři základní motivy, tedy jeden dihydrogenfosfát a dva N-methyl-4-methyl pyridiniové kationty. Počet vzorcových jednotek je osm. Prostorová grupa $C2/c$.



Obrázek 25: Nezávislá část dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia.

Podíváme-li se podrobněji na obrázek 24, vidíme dva kationty .

U kationtu s uhlíkem C7 a dusíkem N7 najdeme na těchto atomech okupance 0,5 u ostatních atomů okupanci 1.

Okupance 0,5 jsou na uhlíku C7 a dusíku N7 z důvodů disorderu na tomto kationtu, uhlík a dusík se ve svých polohách střídají s poloviční okupancí.

U druhé jednotky N-methyl-4-methyl pyridinia je na uhlíku C11 a dusíku N6 okupance 0,25. Tato okupance je kombinací dvou faktorů, uhlík C11 a dusík N6 leží na prvku symetrie a generují vždy sami sebe s poloviční okupancí. Dalším faktorem je již zmíněný disorder, kdy se ve svých pozicích střídají dusík N6 a uhlík C11 což snižuje okupanci o polovinu, tedy na 0,25.

Podíváme-li se na dihydrogenfosforečnanové anionty, vidíme, že se spojily vodíkovými vazbami o délkách **2,5666 Å** (O5--H1..O4) a **2,5572 Å** (O2--H2..O3). Tyto aniontové vlasce jsou jednodimenzionální a procházejí v buňce ve směru krystalografické osy *c*.

V pohledu kolmém, tedy ve směru krystalografické osy *a* (obrázek 14) je zřejmé, že vlasce spolu nejsou nijak propojeny. V této struktuře je vše co podmiňuje schopnost látky vést protony, tedy aniontová síť propojená vodíkovými vazbami, která prochází strukturou v jednom daném směru. Lze tedy očekávat protonovou vodivost na jednodimenzionálních aniontových vlascích.

Existují v zásadě dva způsoby jak protonovou vodivost měřit. Můžeme měřit v prášku, tato informace ale nemá příliš vysokou výpovědní hodnotu, jak jsme již zmiňovali protonová vodivost je vlastnost směrová a v ideálním případě by krystal vedl jen v jednom směru a ve všech ostatních by se měl chovat jako izolant. Rozemeleme-li látku na prášek zjistíme jen určitou průměrnou hodnotu vodivosti ve všech směrech.

Druhým způsobem je měření v definovaném směru krystalu, k tomu musíme mít dostatečně velký, dobře vypěstovaný monokrystal, který můžeme definovaně rozříznout a zorientovat, pak se dá vodivost měřit v daném směru.

Mně se bohužel do doby dokončení této práce nepovedlo vypěstovat dostatečně velký monokrystal dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia, který by byl vhodný k měření v definovaném směru.

Mnou připravované látky obecně nekystalizovaly nejlépe, bylo by rozhodně zajímavé se pokusit některými pokročilými metodami vypěstovat monokrystal i z dalších látek, které jsem zatím dovedl jen do jemně krystalické fáze. Podobná aniontová síť se dá předpokládat i u analoga dihydrogenfosforečnanu N-methyl-5ethyl-2-methyl pyridinia.

Není vyloučené, že by se daly vypěstovat monokrystal i ze síranů obou kationtů. Přes všechny drobné neúspěchy byly vytyčené cíle práce splněny.

4. Přílohy

4.1 Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia

P1-O3	1.5069(10)	C9-H9B	0.9600
P1-O4	1.5035(10)	C9-H9A	0.9600
P1-O2	1.5795(10)	C9-H9A_a	0.9600
P1-O5	1.5766(11)	C9-H9C	0.9600
O2-H2	0.88(3)	C9-H9C_a	0.9600
O5-H1	0.80(3)	C12-H12C_a	0.9600
N6-C14	1.3540(16)	C12-H12A	0.9600
N6-C12	1.4785(3)	C12-H12B	0.9600
N6-C14_a	1.3540(5)	C12-H12B_a	0.9600
N11-C15	1.3925(18)	C12-H12C	0.9600
N11-C9	1.4972(1)	C12-H12A_a	0.9600
N11-C15_a	1.3925(6)	C14-H14	0.9300
N7-C13	1.3772(19)	C15-H15	0.9300
N7-C8	1.4846(2)	C7-C13	1.3772(5)
N7-C10	1.3727(19)	C7-C10	1.3727(9)
C6-C14_a	1.3540(11)	C7-C8	1.4846(7)
C6-C12	1.4785(3)	C10-C10_b	1.3714(12)
C6-C14	1.3540(4)	C13-C13_b	1.3820(15)
C9-C11	1.4972(7)	C8-H8A	0.9600
C11-C15	1.3925(13)	C8-H8B	0.9600
C11-C15_a	1.3925(13)	C8-H8C	0.9600
C14-C15	1.379(2)	C10-H10	0.9300
C9-H9B_a	0.9600	C13-H13	0.9300

Tabulka 1: Vazebné vzdálenosti v molekule dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia v Å.

O2-P1-O3	109.99(6)	N11-C9-H9C_a	109.00
O2-P1-O4	107.09(6)	C11-C9-H9A	109.00
O2-P1-O5	106.02(6)	N11-C9-H9B_a	109.00
O3-P1-O4	115.92(6)	N11-C9-H9B	109.00
O3-P1-O5	106.51(6)	N11-C9-H9C	109.00
O4-P1-O5	110.90(6)	H9B-C9-H9C	109.00
P1-O2-H2	111.2(18)	H9A_a-C9-H9B	56.00
P1-O5-H1	111.0(19)	H9B-C9-H9B_a	141.00
C12-N6-C14_a	119.83(18)	H9B-C9-H9C_a	56.00
C14-N6-C14_a	120.34(12)	H9A_a-C9-H9C	56.00
C12-N6-C14	119.83(9)	C11-C9-H9B	109.00
C9-N11-C15	121.18(7)	H9A-C9-H9C_a	56.00
C15-N11-C15_a	117.63(19)	C11-C9-H9A_a	109.00
C9-N11-C15_a	121.18(5)	C11-C9-H9B_a	109.00
C8-N7-C13	120.64(12)	C11-C9-H9C_a	109.00
C10-N7-C13	118.40(14)	H9A-C9-H9B	109.00
C8-N7-C10	120.95(12)	H9A-C9-H9C	109.00
C14-C6-C14_a	120.34(5)	H9A-C9-H9A_a	141.00
C11-C9-H9C	109.00	H9A_a-C9-H9C_a	109.00
N11-C9-H9A	109.00	H9B_a-C9-H9C_a	109.00
H9B_a-C9-H9C	56.00	H9A-C9-H9B_a	56.00
H9C-C9-H9C_a	141.00	C6-C12-H12B_a	109.00
H9A_a-C9-H9B_a	109.00	N6-C12-H12Ca	109.00

Tabulka 2: Vazebné úhly v molekule dihydrogenfosforečnanu *N*-methyl-4-methyl pyridinia.

O5 -- H1..O4	2.5666
O2-- H2..O3	2.5572

Tabulka 3: Dĺžky vodíkových vazeb v molekule dihydrogenfosforečnanu *N*-methyl-4-methyl pyridinia v Å.

atom	x	y	z	okupance
P1	0.25801(2)	0.29325(2)	0.25533(4) 0.01704(13)	1
O2	0.16964(6)	0.25079(7)	0.13096(14) 0.0232(2)	1
O3	0.30528(7)	0.33328(6)	0.13375(13) 0.0237(2)	1
O4	0.23336(7)	0.34982(6)	0.38861(14) 0.0233(2)	1
O5	0.31968(7)	0.22078(7)	0.36229(15) 0.0246(2)	1
N6	0.5000	0.12372(11)	0.2500 0.0175(3)	0.50
C6	0.5000	0.12372(11)	0.2500 0.0175(3)	0.50
N7	0.08621(9)	0.03818(8)	0.24136(18) 0.0209(3)	0.50
C7	0.08621(9)	0.03818(8)	0.24136(18) 0.0209(3)	0.50
C8	0.17819(10)	0.03814(9)	0.2325(2) 0.0251(3)	1
H8A	0.1790	0.0637	0.1188 0.038	1
H8B	0.1991	-0.0178	0.2369 0.038	1
H8C	0.2160	0.0686	0.3361 0.038	1
C9	0.5000	-0.14076(13)	0.2500 0.0303(5)	1
H9A	0.4421	-0.1606	0.2429 0.045	0.50
H9B	0.5426	-0.1606	0.3623 0.045	0.50
H9C	0.5153	-0.1606	0.1448 0.045	0.50
C10	0.04255(10)	-0.03470(8)	0.2463(2) 0.0236(3)	1
H10	0.0711	-0.0848	0.2445 0.028	1
N11	0.5000	-0.04804(13)	0.2500 0.0273(4)	0.50
C11	0.5000	-0.04804(13)	0.2500 0.0273(4)	0.50
C12	0.5000	0.21527(13)	0.2500 0.0257(4)	1
H12A	0.5600	0.2351	0.2870 0.038	0.50
H12B	0.4712	0.2351	0.3356 0.038	0.50
H12C	0.4688	0.2351	0.1274 0.038	0.50
C13	0.04284(11)	0.11158(9)	0.2460(2) 0.0311(4)	1
H13	0.0713	0.1616	0.2428 0.037	1
C14	0.42216(9)	0.08201(10)	0.1928(2) 0.0264(3)	1
H14	0.3689	0.1110	0.1535 0.032	1
C15	0.42103(10)	-0.00339(10)	0.1927(2) 0.0266(3)	1

H15	0.3672 -0.0314 0.1547 0.032	1
H1	0.3003(18) 0.2001(16) 0.438(4) 0.067(8)	1
H2	0.1789(18) 0.2212(16) 0.042(4) 0.068(8)	1

Tabulka 4 : *Frakční souřadnice dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia.*

a	= [2655.00] = 1-x,y,1/2-z
b	= [2555.00] = -x,y,1/2-z
c	= [3655.00] = 1-x,-y,-z
d	= [4555.00] = x,-y,1/2+z
e	= [2655.00] = 1-x,y,1/2-z
f	= [7555.00] = 1/2-x,1/2-y,-z
g	= [8555.00] = 1/2+x,1/2-y,1/2+z
h	= [6545.00] = 1/2-x,-1/2+y,1/2-z
i	= [3656.00] = 1-x,-y,1-z
j	= [4554.00] = x,-y,-1/2+z
k	= [5545.00] = 1/2+x,-1/2+y,z
l	= [4554.00] = x,-y,-1/2+z
m	= [7556.00] = 1/2-x,1/2-y,1-z
n	= [4555.00] = x,-y,1/2+z
o	= [6555.00] = 1/2-x,1/2+y,1/2-z
p	= [5455.00] = -1/2+x,1/2+y,z
q	= [6555.00] = 1/2-x,1/2+y,1/2-z
s	= [8454.00] = -1/2+x,1/2-y,-1/2+z
v	= [3656.00] = 1-x,-y,1-z

Tabulka 5: *Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním polohám atomů v molekule dihydrogenfosforečnanu N-methyl-4-methyl pyridinia.*

4.2 Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře chloristanu N-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia

C11-O4	1.4354(14)	C17-H171	0.9300
C11-O2	1.4343(13)	C18-C32	1.383(3)
C11-O5	1.4400(15)	C18-H181	0.9300
C11-O9	1.4397(14)	C19-C28	1.388(3)
N3-C16	1.372(2)	C19-H19	1 0.9300
N3-C6	1.371(2)	C20-C22	1.389(3)
N3-C11	1.464(2)	C20-C35	1.390(3)
C6-C7	1.367(2)	C20-H201	0.9300
C6-C13	1.491(2)	C21-H211	0.9300
C7-C8	1.398(2)	C22-C23	1.374(3)
C7-H71	0.9300	C23-C34	1.387(3)
C8-C12	1.398(2)	C23-H231	0.9300
C8-C10	1.481(2)	C24-C27	1.388(3)
C10-C25	1.393(2)	C24-C33	1.386(3)
C10-C15	1.397(2)	C24-H241	0.9300
C11-C18	1.379(2)	C25-C26	1.386(3)
C11-C27	1.381(2)	C25-H251	1.0296
C12-C16	1.374(2)	C26-C30	1.383(3)
C12-H121	0.9300	C26-H261	1.0138
C13-C17	1.383(3)	C27-H271	0.9300
C13-C19	1.391(2)	C28-H281	0.9300
C14-C28	1.377(3)	C29-C35	1.367(3)
C14-C21	1.381(3)	C29-C34	1.385(3)
C14-H141	0.9300	C29-H291	0.9300
C15-C31	1.384(3)	C30-C31	1.376(3)
C15-H151	0.9300	C30-H301	0.9300
C16-C22	1.488(2)	C31-H311	0.9300

Tabulka 6: *Vazebné délky ve molekule chloristanu N-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia v Å*

O4-C11-O2	109.26(8)	C28-C14-H141	120.0
O4-C11-O5	109.23(9)	C21-C14-H141	120.0
O2-C11-O5	109.50(8)	C31-C15-C10	120.36(17)
O4-C11-O9	109.37(9)	C31-C15-H151	119.8
O2-C11-O9	110.04(9)	C10-C15-H151	119.8
O5-C11-O9	109.42(10)	N3-C16-C12	119.55(15)
C16-N3-C6	120.48(14)	N3-C16-C22	118.80(14)
C16-N3-C11	119.69(14)	C12-C16-C22	121.65(15)
C6-N3-C11	119.77(13)	C13-C17-C21	120.27(17)
C7-C6-N3	119.77(15)	C13-C17-H171	119.9
C7-C6-C13	120.27(15)	C21-C17-H171	119.9
N3-C6-C13	119.91(14)	C11-C18-C32	118.34(18)
C6-C7-C8	121.92(16)	C11-C18-H181	120.8
C6-C7-H71	119.0	C32-C18-H181	120.8
C8-C7-H71	119.0	C28-C19-C13	119.43(18)
C7-C8-C12	116.44(16)	C28-C19-H191	120.3
C7-C8-C10	120.85(15)	C13-C19-H191	120.3
C12-C8-C10	122.70(15)	C22-C20-C35	119.25(18)
C25-C10-C15	118.64(16)	C22-C20-H201	120.4
C25-C10-C8	120.72(15)	C35-C20-H201	120.4
C15-C10-C8	120.64(16)	C14-C21-C17	119.94(19)
C18-C11-C27	122.12(16)	C14-C21-H211	120.0
C18-C11-N3	118.37(15)	C17-C21-H211	120.0
C27-C11-N3	119.50(15)	C23-C22-C20	120.02(17)
C16-C12-C8	121.79(15)	C23-C22-C16	121.31(16)
C16-12- H121	119.1	C20-C22-C16	118.65(16)
C8-C12-H121	119.1	C22-C23-C34	120.06(18)
C17-C13-C19	119.78(16)	C22-C23-H231	120.0
C17-C13-C6	119.22(16)	C34-C23-H231	120.0
C19-C13-C6	120.83(16)	C27-C24-C33	119.89(19)

C28-C14-C21	119.91(17)	C27-C24-H241	120.1
C33-C24-H241	120.1	C34-C29-H291	120.2
C10-C25-C26	120.53(17)	C31-C30-C26	119.99(18)
C10-C25-H251	120.8	C31-C30-H301	120.0
C26-C25-H251	118.7	C26-C30-H301	120.0
C30-C26-C25	120.06(18)	C30-C31-C15	120.41(17)
C30-C26-H261	120.2	C30-C31-H311	119.8
C25-C26-H261	119.5	C15-C31-H311	119.8
C11-C27-C24	118.65(18)	C33-C32-C18	120.74(19)
C11-C27-H271	120.7	C33-C32-H321	119.6
C24-C27-H271	120.7	C18-C32-H321	119.6
C14-C28-C19	120.64(18)	C32-C33-C24	120.20(18)
C14-C28-H281	119.7	C32-C33-H331	119.9
C19-C28-H281	119.7	C24-C33-H331	119.9
C35-C29-C34	119.50(18)	C29-C34-C23	120.2(2)
C35-C29-H291	120.2	C29-C34-H341	119.9
C34-C29-H291	120.2	C23-C34-H341	119.9

Tabulka 7: Vazebné úhly v molekule chloristanu *N*-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia.

a	= [8554.00]	= x, 1/2-y, -1/2+z
b	= [7555.00]	= 1/2-x, 1/2+y, z
c	= [4545.00]	= -x, -1/2+y, 1/2-z
e	= [3455.00]	= -1/2+x, 1/2-y, -z
f	= [7545.00]	= 1/2-x, -1/2+y, z
g	= [6555.00]	= 1/2+x, y, 1/2-z
h	= [2554.00]	= 1/2-x, -y, -1/2+z
i	= [4555.00]	= -x, 1/2+y, 1/2-z
j	= [8555.00]	= x, 1/2-y, 1/2+z
k	= [5555.00]	= -x, -y, -z
l	= [2555.00]	= 1/2-x, -y, 1/2+z
m	= [8554.00]	= x, 1/2-y, -1/2+z
n	= [3555.00]	= 1/2+x, 1/2-y, -z
o	= [4555.00]	= -x, 1/2+y, 1/2-z
p	= [3555.00]	= 1/2+x, 1/2-y, -z
q	= [2554.00]	= 1/2-x, -y, -1/2+z
r	= [6455.00]	= -1/2+x, y, 1/2-z

Tabulka 8: Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním polohám atomů v molekule chloristanu *N*-fenyl-2,4,6-trifenyl pyridinia.

4.3 Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia

N2-C9	1.367(2)	C11-C12	1.377(3)
N2-C4	1.370(2)	C12-C16	1.379(3)
N2-C6	1.482(2)	C14-C16	1.388(3)
C3-C4	1.373(3)	C15-C18	1.500(3)
C3-C15	1.388(3)	Cl-O3A	1.382(8)
C4-C10	1.498(3)	Cl-O4A	1.404(12)
C5-C7	1.388(3)	Cl-O2	1.404(7)
C5-C14	1.395(3)	Cl-O4	1.406(8)
C5-C6	1.510(3)	Cl-O2A	1.416(11)
C7-C11	1.391(3)	Cl-O3	1.427(8)
C8-C9	1.375(3)	Cl-O1	1.4297(16)
C8-C15	1.381(3)	O3-O3A	0.39(2)
C9-C17	1.490(3)	O3A-Cl	1.382(8)
C1-C12	1.377(3)	C14-C16	1.388(3)
C1-C16	1.379(3)	C15-C18	1.500(3)

Tabulka 9: Vazebné délky ve molekule chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia v Å

C9-N2-C4	120.97(17)	O2-Cl-O2A	19.1(9)
C9-N2-C6	119.96(16)	O4-Cl-O2A	92.4(7)
C4-N2-C6	119.06(16)	O3A-Cl-O3	15.9(8)
C4-C3-C15	121.6(2)	O4A-Cl-O3	100.6(7)
N2-C4-C3	119.23(19)	O2-Cl-O3	107.5(6)
N2-C4-C10	118.95(19)	O4-Cl-O3	108.5(6)
C3-C4-C10	121.82(19)	O2A-Cl-O3	124.8(7)
C7-C5-C14	118.75(18)	O3A-Cl-O1	113.2(5)
C7-C5-C6	122.96(17)	O4A-Cl-O1	106.6(6)
C14-C5-C6	118.26(18)	O2-Cl-O1	109.9(5)
N2-C6-C5	112.79(16)	O4-Cl-O1	114.8(5)
C5-C7-C11	120.49(19)	O2A-Cl-O1	107.1(6)
C9-C8-C15	122.0(2)	O3-Cl-O1	108.7(5)
N2-C9-C8	119.01(18)	O3A-O3-Cl	76(2)
N2-C9-C17	120.44(18)	O3A-Cl-O4A	112.3(8)
C8-C9-C17	120.54(18)	O3A-Cl-O2	91.8(7)
C12-C11-C7	120.3(2)	O4A-Cl-O2	122.5(8)
C11-C12-C16	119.8(2)	O3A-Cl-O4	117.0(7)
C16-C14-C5	120.3(2)	O4A-Cl-O4	15.3(9)
C8-C15-C3	117.1(2)	O2-Cl-O4	107.2(6)
C8-C15-C18	120.4(2)	O3A-Cl-O2A	109.7(8)
C3-C15-C18	122.6(2)	O4A-Cl-O2A	107.5(8)

Tabulka 10: *Vazebné úhly v molekule chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia*

a	= [2645.00]	= 1-x, -1/2+y, 1/2-z
b	= [2655.00]	= 1-x, 1/2+y, 1/2-z
c	= [2645.00]	= 1-x, -1/2+y, 1/2-z
d	= [4554.00]	= x, 1/2-y, -1/2+z
e	= [3656.00]	= 1-x, -y, 1-z
f	= [2545.00]	= -x, -1/2+y, 1/2-z
g	= [1655.00]	= 1+x, y, z
h	= [3656.00]	= 1-x, -y, 1-z
i	= [3666.00]	= 1-x, 1-y, 1-z
j	= [2555.00]	= -x, 1/2+y, 1/2-z
k	= [3666.00]	= 1-x, 1-y, 1-z
l	= [4555.00]	= x, 1/2-y, 1/2+z
m	= [1455.00]	= -1+x, y, z

Tabulka 11: *Symetrické transformace vedoucí k ekvivalentním polohám atomů v molekule chloristanu N-benzyl-2,4,6-trimethyl pyridinia*

5. Literatura

1. H. Orlianovkii, N. Yu.: Zh. Neorg. Khim. 26, 291, **1981**
2. J. Večerka: bakalářská práce Univerzita Karlova, **2007**
3. O. Kaman: diplomová práce, Univerzita Karlova, **2007**
4. D. Havlíček, O. Kaman: Material Structure, vol. 12, number 2, **2005**
5. J. Urban, J. Volke: Collect. Czech Chem. Commun, vol.59, 2545-2561, **1994**
6. C. Mallard: C.R. 248, 2761, **1959**
7. C. Mallard: Bull. Soc.Chem France, 2296, **1961**
8. C. Mallard: C.R. 248, 805, **1959**
9. D. Havlíček, L. Turek, J. Plocek, Z. Mička: Collect. Czech. chem. commun., vol. 71, 411-422, **2006**
10. D. Havlíček, J. Plocek, I. Němec, R. Gyepes, Z. Mička: Journal of solid state chemistry, 150, 305-315, **2000**
11. J. Volke, J. Urban, V. Volkeová: Electrochim. Acta, 37, 2481 **1992**
12. A. Balaban, C. Nenitzescu: J. Chem. Society 2553-3753, **1961**
13. R. Wizinger, S. Losinger, P. Ulrich: Helv. Chem. Acta 39, 5, **1956**
14. Th. Dippel, N. Hainovsky, K. D. Kreuer, W. Munch, J. Maier: Ferroelectrics ,167, 59, **1995**
15. Ming-Qiang Li, Zhi-Gang Shao, Keith Scott: Journal of power sources, Volume 183, Issue 1, 69-75, **2008**
16. W. J. Moore, Physical Chemistry fourth edition, 68-72, **1972**
17. L. Pauling: The nature of chemical bonds, Cornell universitz press, **1960**, převzato z Gordon M. Borrow, Physical chemistry third edition, 387, **1973**
18. K-D. Kreuer, S. J. Paddison, E Spohr: C. Rev., 104, 4649, **2004**
19. V. Chodoba: Disertační práce, Univerzita Karlova, **2004**
20. R.W. Hoof t : *COLLECT Nonius*, Delft, The Neatherlands, **1998**
21. Z. Otwinowski, W. Minor: Macromoleculuar Crystall. Part A, 276, **1997**

22. A. Altamore, M. C. Burla, M. Camali: SIR92, J. Appl. Crystallography, 27, 435
23. G. M. Sheldrick: *SHELXL 97*, Program for Refinement from Diffraction Data, University of Gottingen, Gottingen, Germany, 1997
24. A.L.Spek, J.Appl.Cryst. 2003, 36, 7-13.
25. *Omnix version 7.1*, Thermo Nicolet Corporation Madison, USA
26. *MestReC 4.6.1.0*, MESTRELAB RESEARCH SL, Xose Pasin 6 Santiago de Compostela, Spain
27. M Horák, D. Papoušek: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia Praha, 1976
28. I. Němec, Z. Macháčková, K. Teubner, I. Císařová, P. Vaněk, Z. Mička: Journal of Solid State Chemistry , vol. 177,issue 12, 4655, 2004
29. D. Havlíček, Ľ. Starčok, H. Rundlöf, O. Kaman: 1,4-diazobicyclo [2.2.2]octane-1,4-dium dihydrogen phosphate monohydrate from X-ray and neutron data, submitted to Acta Cryst. C. (*v době dopsání této práce nepublikováno*)
30. J. Cerný, M. Černý, M. Paleček, M. Procházka: *Organická synthesa*, 366, Academia Praha 1971
31. V. Mehta, J. Smith Cooper: Journal of Power Sources, Vol. 114, Issue 1, 32-53, 2003
32. P. Colomban: *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices*, 1-11,Cambridge University Press, 1992