

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie a fyzika materiálů

Studijní obor: Chemie a fyzika materiálů



Stanislav Pospíšil

**Nové molekulární materiály pro optické  
aplikace - syntéza a studium solí  
5-aminotetrazolu**

**Novel Molecular Materials for Optics - Synthesis  
and Characterization of 5-aminotetrazole Salts**

**Bakalářská práce**

Vedoucí práce: Mgr. Martin Zábranský, Ph.D.

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

RNDr. Irena Matulková, Ph.D.

Praha 2023

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a pouze na základě citovaných pramenů.

Beru na vědomí, že moje práce souvisí s právy a povinnostmi podle zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, v platném znění. Beru na vědomí zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na užívání díla a uzavření licenční smlouvy na dílo podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze, 11. prosince 2023

.....

Podpis autora

Rád bych na tomto místě vyjádřil upřímné poděkování vedoucímu práce Mgr. Martinu Zábranskému, Ph.D. za podporu, vedení a pomoc při realizaci experimentů. Jeho připomínky, které významně obohatily mé odborné znalosti, byly klíčem k utváření výsledků této práce a k podnícení mého zájmu o krystalografii. Dále bych rád poděkoval Prof. RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D., proděkanovi a vedoucímu pracovní skupiny Chemie pevných látek a nanomateriálů, za velmi užitečné konzultace a podporu při experimentech. Dále děkuji za konzultace i RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D.

**Název práce:** Nové molekulární materiály pro optické aplikace - syntéza a studium solí 5-aminotetrazolu

**Autor:** Stanislav Pospíšil

**Katedra:** Katedra anorganické chemie

**Vedoucí bakalářské práce:** Mgr. Martin Zábranský, Ph.D., Katedra anorganické chemie

**Konzultanti:** Prof. RNDr. Ivan Němec, Ph.D., RNDr. Irena Matulková, Ph.D.

**Abstrakt:** Nelineární optika je v současnosti důležitým oborem pro rozvoj oblastí jako je například laserová fyzika nebo telekomunikace, jejíž pochopení je zásadní pro vývoj nových technologií. K jejímu rozvoji může napomoci i zkoumání vybraných krystalických materiálů, jako jsou například soli obsahující kationty a anionty odvozené od polarizovatelných organických molekul, které mohou vykazovat zásadní vlastnosti pro nelineární optiku. Tato bakalářská práce je na přípravu krystalických forem těchto sloučenin zaměřena. Jedná se o soli 5-aminotetrazolu s jednoduchými, na dusík bohatými bázemi, již dříve popsané v literatuře. Biguanidium 5-aminotetrazolát, guanidinium 5-aminotetrazolát a aminoguanidinium 5-aminotetrazolát byly připraveny a dále charakterizovány. Na tyto sloučeniny byly aplikovány metody vibrační spektroskopie doplněné o nukleární magnetickou rezonanci a práškovou difrakci. Pro dvě posledně jmenované soli, byla nově vyřešena jejich struktura z dat difrakce rtg. záření na monokrystalu. Tato práce předkládá další poznatky k pokračujícímu výzkumu solí 5-aminotetrazolu i pro varianty s jinými kationty, mající podobné vlastnosti.

**Klíčová slova:** nelineární optika; krystalová struktura; vibrační spektroskopie

**Title:** Novel Molecular Materials for Optics - Synthesis and Characterization of 5-aminotetrazole Salts

**Author:** Stanislav Pospíšil

**Department:** Department of Inorganic Chemistry

**Supervisor:** Mgr. Martin Záborský, Ph.D., Department of Inorganic Chemistry

**Advisors:** Prof. RNDr. Ivan Němec, Ph.D., RNDr. Irena Matulková, Ph.D.,

**Abstract:** Nonlinear optics is currently an important field for the development of areas such as laser physics or telecommunications, and its understanding is essential for development of new technologies. Its development can also be aided by the investigation of various crystalline materials, such as salts containing cations and anions derived from polarizable organic molecules, exhibiting essential properties for nonlinear optics. This bachelor thesis is focused on preparation of crystalline forms of these compounds. These are salts of simple, nitrogen-rich bases with 5-aminotetrazole. Biguanidium 5-aminotetrazolate, guanidinium 5-aminotetrazolate and aminoguanidium 5-aminotetrazolate were prepared and further characterized. The structures of the latter salts were solved from X-ray diffraction data. The methods of spectral vibrational analysis supplemented with nuclear magnetic resonance and powder diffraction were applied to these prepared compounds. This thesis presents further findings for the continued research of aminotetrazole salts and for variants with other cations, which have similar properties.

**Keywords:** nonlinear optics; crystal structure; vibrational spectroscopy

# Obsah

<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>3</b>
<b>1 Úvod</b>	<b>4</b>
1.1 Nelineární optika . . . . .	4
1.2 Generování druhé harmonické frekvence . . . . .	5
1.3 Materiály generující druhé harmonické frekvence . . . . .	6
1.3.1 5-aminotetrazol . . . . .	7
1.3.2 Biguanid . . . . .	9
1.3.3 Guanidin . . . . .	9
1.3.4 Aminoguanidin . . . . .	10
1.4 Cíle práce . . . . .	11
<b>2 Výsledky a diskuze</b>	<b>12</b>
2.1 Metody přípravy solí a jejich výsledky . . . . .	12
2.1.1 Příprava solí 1 a 2 . . . . .	12
2.1.2 Příprava solí 3 a 5 . . . . .	12
2.2 Vibrační spektroskopie . . . . .	14
2.3 Nukleární magnetická rezonance . . . . .	17
2.4 Prášková difrakce . . . . .	17
2.5 Popis struktury . . . . .	20
2.5.1 Guanidinium 5-aminotetrazolát . . . . .	20
2.5.2 Guanidinium 5-aminotetrazolát-diethylether . . . . .	23
2.5.3 Guanidinium <i>N</i> -(5-tetrazolyláto)karbamát . . . . .	25
2.5.4 Aminoguanidinium 5-aminotetrazolát . . . . .	28
<b>3 Experimentální postupy</b>	<b>31</b>
3.1 Příprava solí 5-aminotetrazolu . . . . .	31
3.1.1 Sůl 1 . . . . .	31
3.1.2 Sůl 2 . . . . .	32
3.1.3 Sůl 3 . . . . .	32
3.1.4 Sůl 5 . . . . .	34
3.2 Analytické metody . . . . .	36
3.2.1 Vibrační spektroskopie . . . . .	36
3.2.2 Nukleární magnetická rezonance . . . . .	36
3.2.3 Prášková difrakce . . . . .	36
3.2.4 Difrakce rtg. záření na monokrystalu . . . . .	36
<b>Závěr</b>	<b>39</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>40</b>

<b>Seznam obrázků</b>	<b>46</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>47</b>
<b>A Dodatek</b>	<b>48</b>
A.1 Použité chemikálie . . . . .	48
A.2 Použité analytické metody . . . . .	48

# Seznam použitých zkratek a symbolů

- SHG - generování druhé harmonické frekvence
- HATZ - 5-aminotetrazol
- HATZ·H<sub>2</sub>O - monohdrát 5-aminotetrazolu
- ATZ<sup>-</sup> - anion 5-aminotetrazolátový(1-)
- H<sub>2</sub>bigua<sup>2+</sup> - biguanidium(2+)
- Hgua<sup>+</sup> - guanidinium(1+)
- Hamgua<sup>+</sup> - aminoguanidinium(1+)
- **1** - síran biguanidu(2+)
- **2** - biguanidium 5-aminotetrazolát
- **3** - guanidinium 5-aminotetrazolát
- **3**·Et<sub>2</sub>O - guanidinium 5-aminotetrazolát-diethyletherát
- **4** - guanidinium *N*-(tetrazol-5-yl)karbamát
- **5** - aminoguanidinium 5-aminotetrazolát
- NMR - nukleární magnetická rezonance
- IR - infračervená spektroskopie



# 1. Úvod

Nelineární optika je fascinující a vysoce interdisciplinární obor fyziky, který zkoumá nelineární interakce mezi světlem a hmotou. V případě nelineárních optických jevů není, na rozdíl od těch lineárních, závislost jejich účinků na vlastnostech optického prostředí a na intenzitě elektromagnetického záření proporcionální. V nelineární optice může reakce materiálu osvětlovaného intenzivním světlem vyústit v jevy, jako je například vznik nových frekvencí nebo optické parametrické zesílení. Tyto efekty nachází aplikace v oblastech jako je laserová technologie nebo telekomunikace a jejich znalost může pomoci při studiu základních optických jevů. Pochopení a využití nelineární optiky je proto zásadní pro vývoj nových technologií a rozšíření našich znalostí o chování světla.

## 1.1 Nelineární optika

Nelineární optika se zabývá chováním světla v prostředí, ve kterém závislost hustoty polarizace elektromagnetického záření  $\mathbf{P}$  na intenzitě elektrického pole  $\mathbf{E}$  není lineární.<sup>1</sup> Tato nelinearita je pozorována pouze při vysokých světelných intenzitách, kde elektrické pole světla je větší než  $10^8$  V/cm a je tedy porovnatelná s intenzitou elektrického pole atomu  $10^{11}$  V/cm.<sup>2</sup> Intenzivní elektrické pole do materiálu vstupujícího elektromagnetického záření může způsobit řadu nelineárních optických jevů, které bylo možné pozorovat až díky sestavení prvních laserů a vývoje vysoce výkonných zdrojů koherentního záření ve druhé polovině 20. století. Nelineární optika (NLO) se v této době stala předmětem vědeckého výzkumu a v následujících letech bylo v této oblasti uděleno několik Nobelových cen za fyziku a chemii.<sup>3</sup> Mezi nelineární optické jevy, při kterých dochází ke změně frekvence elektromagnetického záření, patří například generování součtové nebo rozdílové frekvence, generování druhé harmonické frekvence a generování vysoké harmonické frekvence (generovaná frekvence je typicky 100-krát až 1000-krát vyšší než frekvence původní).

Další nelineární optické efekty zahrnují jevy, jako je Kerrův efekt, „*Self-phase modulation*“ a „*Kerr-lens mode locking*“.<sup>4</sup> V posledně jmenovaném případě je Kerrův efekt využit k vytvoření extrémně krátkých laserových pulzů trvajících v řádu  $10^{-12}$  až  $10^{-15}$  sekund. Podstatou Kerrova jevu je změna indexu lomu v závislosti na aplikovaném elektrickém poli. Společně s Pockelsovým jevem, patří Kerrův jev k nejstarším elektrooptickým jevům, pozorovatelným za použití klasických zdrojů světla, které byly popsány ještě před objevením laseru skotským fyzikem Johnem Kerrem resp., německým fyzikem Friedrichem Pockelsem.<sup>5</sup>

## 1.2 Generování druhé harmonické frekvence

Generování druhé harmonické frekvence je nelineárním optickým jevem druhého řádu, při kterém dochází k interakci dvou fotonů o stejné frekvenci s nelineárním prostředím za vzniku nového fotonu s dvojnásobnou energií oproti fotonu původnímu. Tento jev byl poprvé pozorován<sup>6</sup> na univerzitě v Michiganu v roce 1961 a je využíván při tvorbě dvojnásobných frekvencí laserů nebo k mikroskopii. Tato metoda, známa pod zkratkou SHIM (z anglického „*Second-harmonic Generation Imaging Microscopy*“), byla navržena a je využívána ke studiu biologických struktur, buněk, tkání nebo proteinů jako například kolagen<sup>7,8</sup> a mikrotubuly.<sup>9</sup>

Předmětem této bakalářské práce je příprava a studium krystalických solí obsahujících organické kationty bohaté na dusík, které by mohly mít vlastnosti potřebné ke generování druhé harmonické frekvence. V této kapitole je vysvětlen vznik tohoto nelineárního optického jevu.

Podle literatury<sup>10</sup> platí, že u běžného denního světla, t.j. nepolarizovaného polychromatického záření, je odezva optického prostředí materiálu lineární a pro vektor polarizace  $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$  platí rovnice:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r},t), \quad (1.1)$$

kde  $\alpha$  je tenzor lineární polarizability a  $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$  je vektor intenzity elektrického pole s úhlovou frekvencí  $\omega$  a komplexní amplitudou  $E(\omega)$ ,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \Re\{\mathbf{E}(\omega)e^{i\omega t}\}. \quad (1.2)$$

U intenzit světla srovnatelných s intenzitou elektrického pole atomu<sup>10</sup>, tedy přibližně  $10^7$  V/cm, přestává platit rovnice (1), protože se začínají projevovat i vyšší členy v rozvoji polarizability. Pro vektor polarizace potom platí:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \mathbf{P}_{NL}, \quad (1.3)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \beta (\mathbf{E}(\mathbf{r},t))^2 + \gamma (\mathbf{E}(\mathbf{r},t))^3 + \dots, \quad (1.4)$$

kde symbolem  $\beta$  je značena první molekulární hyperpolarizabilita, reprezentující generování druhé harmonické frekvence a  $\gamma$  je druhá molekulární hyperpolarizabilita reprezentující generování třetí harmonické frekvence<sup>10,11</sup>. Pro optické jevy druhého řádu platí rovnice

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \beta (\mathbf{E}(\mathbf{r},t))^2, \quad (1.5)$$

a pokud jsou další členy třetího a vyšších řádů zanedbány, platí

$$\mathbf{P}_{NL} = \beta (\mathbf{E}(\mathbf{r},t))^2. \quad (1.6)$$

Elektrické pole s úhlovou frekvencí  $\omega$  má polarizaci  $\mathbf{P}_{NL}(0)$  a polarizaci s frekvencí  $2\omega$  dle následujícího vztahu.

$$\mathbf{P}_{NL}(t) = \mathbf{P}_{NL}(0) + \Re\{\mathbf{P}_{NL} \cdot (2\omega) \cdot e^{i2\omega t}\}. \quad (1.7)$$

To znamená, že materiál vytváří elektrické optické pole o dvojnásobné frekvenci.<sup>10</sup> Generování druhé harmonické frekvence je zvláštním případem generování součtové frekvence, při kterém dochází k zániku dvou fotonů s frekvencí  $\omega$  za vzniku jednoho fotonu s frekvencí  $2\omega$ . Ke vzniku fotonu o dvojnásobné frekvenci je zapotřebí splnit fázovou podmínku dvou vlnových vektorů  $\mathbf{k}_2 = 2\mathbf{k}_1$ . Ze zákona zachování energie plyne  $\omega_2 = 2\omega_1$  a pro indexy lomu musí tedy platit  $n^{(1)} = n^{(2)}$ . Tato fázová podmínka je však jen obtížně splnitelná, protože index lomu závisí na frekvenci vlny. Z toho důvodu se k primárnímu studiu optických jevů druhého řádu (generování druhé harmonické frekvence) využívají práškové vzorky, u kterých je podmínka sfázování vždy v alespoň některém krystalitu splněna.<sup>10</sup>

Druhou podmínkou, kterou musí materiál ke generování druhé harmonické frekvence splňovat, je tzv. podmínka symetrie - tj. materiál musí krystalizovat v bodové grupě bez středu symetrie. Pro polarizaci indukovanou vnějším elektrickým polem platí totiž rovnice:

$$\mathbf{P}_i = \varepsilon_0 \cdot \left[ \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \mathbf{E}_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \right], \quad (1.8)$$

kde  $\mathbf{P}_i$  je  $i$ -tá komponenta tenzoru makroskopické polarizability,  $\chi_{ij}^{(1)}$ ,  $\chi_{ijk}^{(2)}$ ,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  jsou tenzory susceptibility prvního, druhého respektive třetího řádu,  $\varepsilon_0$  je permittivita vakua a  $\mathbf{E}_i$ ,  $\mathbf{E}_j$ ,  $\mathbf{E}_k$  jsou komponenty intenzity aplikovaného elektrického pole. Tenzory nelineární susceptibility v této rovnici odráží symetrii materiálu a pokud je tento materiál centrosymetrický, vlastnosti prostředí a tenzorů se podle Neumannova principu<sup>12</sup> nesmí měnit, aplikujeme-li na ně operaci inverze. Tensor susceptibility druhého řádu mění po aplikaci inverze znaménko, tj. není invariantní vůči transformaci a musí proto být, u centrosymetrického materiálu, roven nule. V rovnici (1.8) je tak nejnižší nenulový nelineární člen třetího řádu,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$ . Pro SHG je příhodná co nejvyšší hodnota tenzoru susceptibility druhého řádu<sup>10</sup>,  $\chi_{ijk}^{(2)}$ .

### 1.3 Materiály generující druhé harmonické frekvence

Krystalické látky, které mají vlastnosti potřebné ke generování druhé harmonické frekvence rozdělujeme do několika skupin. První touto skupinou jsou anorganické soli a oxidy jako například  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{TeO}_2$ . Tyto materiály byly prvními komerčně využívanými látkami ke generování druhé harmonické frekvence.<sup>10</sup> Do této skupiny řadíme také boritany jako  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , látky využívané především pro UV aplikace z důvodu vysoké transmittance ultrafialového záření při vlnových délkách<sup>13</sup> do  $\lambda = 155 \text{ nm}$ .

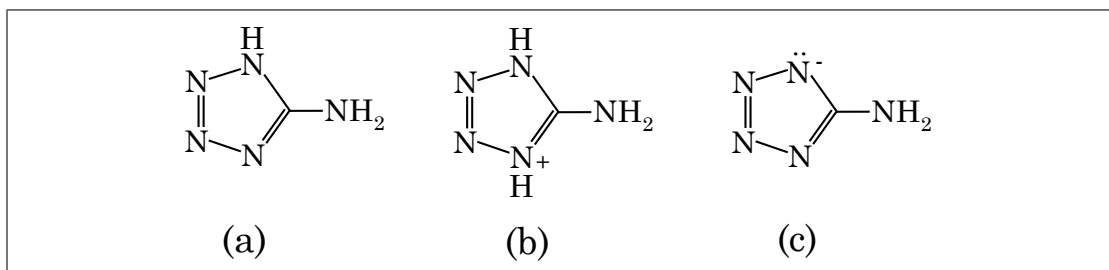
Formální substituce atomů kyslíku za atomy fluoru vedla ke vzniku zajímavých NLO krystalických materiálů<sup>11,14</sup> jako například  $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ ,  $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ ,

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$  a  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ . Bylo zjištěno, že přítomnost vazby B-F v molekule zvyšuje SHG odezvu a materiály, které takové molekuly obsahují též často vykazují dvojlom záření.<sup>15</sup>

Organické a organokovové molekuly jsou další skupinou materiálů využívaných pro nelineární optiku. Tyto materiály jsou využívány především kvůli svým fyzikálním vlastnostem jako je vysoká hodnota hyperpolarizability  $\beta$ , vysoké odolnosti vůči optickému poškození a malý rozptyl elektromagnetického záření. Byly například připraveny krystaly látek jako 3-methyl-4-nitropyridin-1-oxid a (*N*)-4-nitrophenyl-(*L*)-prolinol, které mají relativně vysokou SHG odezvu. Tyto krystalické materiály jsou tvořeny konjugovanými molekulami s delokalizovanými  $\pi$ -elektrony a jejich krystalové struktury jsou necentrosymetrické, díky čemuž mají nenulové koeficienty mikroskopické susceptibility druhého řádu.<sup>16</sup> Sloučeniny s konjugovanými systémy  $\pi$ -elektronů tvoří první podskupinu organických molekul vykazujících SHG.<sup>17</sup> Druhá podskupina je tvořena molekulami odvozenými od stilbenů obsahujících dvě aromatičká jádra spojená konjugovaným systémem násobných vazeb. Kromě delokalizovaných  $\pi$  elektronů napomáhá jejich polarizovatelnosti přítomnost elektronově donorové a akceptorové skupiny, tzv. „push-pull“ systém.<sup>18</sup>

Dalšími krystalickými materiály, které jsou využívány v nelineární optice, jsou soli obsahující kationty odvozené od polarizovatelných organických molekul. V těchto solích jsou kationty nositeli NLO vlastností a anionty naopak zabráňují tvorbě centrosymetrických uspořádání.<sup>19</sup> Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu solí 5-aminotetrazolu s dříve studovanými kationty jako je guanidin, aminoguanidin a biguanid, tj. sloučenin, u kterých se na NLO vlastnostech podílejí kationty i anionty. Tyto molekuly obsahují relativně mnoho NH a  $\text{NH}_2$  skupin, které mohou být donorem i akceptorem vodíkových vazeb, plní důležitou funkci stabilizace krystalové struktury<sup>20</sup> a mohou též vést ke vzniku krystalických fází vykazujících nelineárně optické vlastnosti.<sup>16,21</sup>

### 1.3.1 5-aminotetrazol



**Obr. 1.1** – 5-aminotetrazol (a), kation (b) a anion (c) odvozený jeho protonizací, resp. deprotonizací

Molekula 5-aminotetrazolu (obrázek 1.1(a)) je planární, kde je každý z atomů dusíku schopen tvorby vodíkových vazeb. Byly popsány dvě krystalické formy, bezvodý 5-aminotetrazol<sup>22</sup> a jeho monohydrát (Tab. 1.1).<sup>23,24,25</sup> Struktura bezvodého 5-aminotetrazolu byla popsána při příležitosti studia jeho tepelného rozkladu a chování za vysokých tlaků.<sup>22</sup> Autoři se v této práci též zmiňují o bezvodém 5-aminotetrazolu jako o prostředku využívaném k vývoji plynů při tepelném rozkladu. Této vlastnosti je užíváno například při plnění airbagů. První syntéza 5-aminotetrazolu byla provedena reakcí kyseliny dusité s aminoguanidinem.<sup>26</sup> Poprvé byl správný strukturní vzorec publikován německým chemikem Arthurem Hantzschem v roce 1901, jenž připravil 5-aminotetrazol reakcí kyanamindu s kyselinou azidovodíkovou.<sup>27</sup>

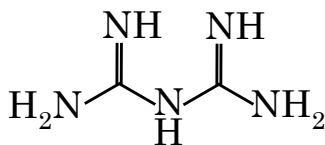
5-aminotetrazol se v reakcích může chovat jako slabá kyselina, která je donorem protonu (atom vodíku vázaný k tetrazolátovému kruhu je kyselý) a nebo jako báze ( $\text{p}K_a \approx 6$ ).<sup>28</sup> 5-aminotetrazol může být protonován silnými minerálními kyselinami, jako jsou HCl, HBr, HI za vzniku hydratovaných solí obsahujících kation od něho odvozený (obrázek 1.1(b)), které byly v minulosti studovány jako energetické materiály. Z těchto studovaných materiálů je však známá krystalová struktura pouze pro  $(\text{H}_2\text{bigua})\text{ATZ}$ .<sup>29</sup> Tato sůl krystalizuje v necentrosymetrické prostorové grupě  $P2_12_12_1$ , s mřížovými parametry  $a = 5.6667(7)$  Å,  $b = 9.4916(11)$  Å,  $c = 115.9768(18)$  Å. Příprava solí deprotonací 5-aminotetrazolu byla poprvé popsána v literatuře v roce 1952.<sup>23</sup> Příkladem takových solí, obsahujících 5-aminotetrazolátový anion (obrázek 1.1(c)), jsou alkalické soli 5-aminotetrazolu. Tyto látky jsou například běžnými meziprodukty při syntéze alkylovaných aminotetrazolů, jejichž deriváty mohou být dále využívány<sup>30</sup> jako barviva v moderní pyrotechnice.

**Tab. 1.1** – Krystalografické parametry 5-ATZ a 5-ATZ·H<sub>2</sub>O

	soustava	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$	$Z$	grupa
HATZ·H <sub>2</sub> O	monokl.	6.39	7.28	9.80	90°15'	4	$P 2_1/c$
HATZ	ortoromb.	5.09	3.67	18.07	-	4	$P 2_12_12_1$

Skutečnost, že se 5-aminotetrazol může vyskytovat jako nenabitá molekula, kation i anion má zajímavý dopad i na předpokládané NLO vlastnosti. Naše předběžné kvantově-chemické výpočty (B3LYP/6-311G(d,p)) ukazují, že relativní hodnota celkové hyperpolarizability  $\beta_{tot}$  je pro anion o řád vyšší než v případě nenabitě molekuly a kationtu. Tyto výsledky byly základem i pro celkové zaměření předkládané bakalářské práce.

### 1.3.2 Biguanid

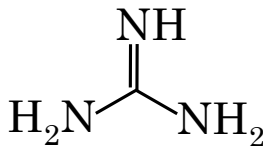


Obr. 1.2 – *Biguanid*

Biguanid (obrázek 1.2) je pevná látka rozpustná ve vodě. Ve vodném roztoku se však hydrolyzuje za vzniku močoviny a amoniaku. Biguanid byl poprvé připraven Bernhardem Rathkem v roce 1897.<sup>31</sup> Struktura biguanidu jako volné báze byla publikována v roce 1977.<sup>32</sup> Biguanid krystalizuje v monoklinické krystalové soustavě s bodovou grupou symetrie  $P2_1/c$  s mřížovými parametry  $a = 9.52(9)$  Å,  $b = 5.06(4)$  Å,  $c = 12.16(12)$  Å,  $\beta = 126.77(8)^\circ$ . Kationty odvozené od biguanidu, biguanidium(1+) ( $\text{pK}_{\text{a},1} \approx 11.5$ )<sup>33</sup> a biguanidium(2+) ( $\text{pK}_{\text{a},2} \approx 2.9$ )<sup>33</sup> jsou acyklické molekuly s tzv. Y-aromaticitou,<sup>34</sup> s ideálními vlastnostmi pro generování druhé harmonické frekvence, jako jsou přítomnost delokalizovaných  $\pi$ -elektronů,<sup>35</sup> možnost tvorby vodíkových vazeb, vysoká hodnota dipólového momentu a vysoká hodnota tenzoru hyperpolarizability.<sup>36</sup> Soli biguanidu s organickými kyselinami, jako jsou kyselina oxaloctová a kyselina (*L*)-vinná byla popsány,<sup>37</sup> stejně jako soli biguanidinia(2+) s anorganickými kyselinami jako např. uhličitán biguanidinia(2+) a fosforečnan biguanidinia(2+).<sup>19</sup> Všechny tyto soli byly studovány za účelem popisu jejich struktury a jako potenciální materiály pro nelineární optiku.

Substituční deriváty biguanidu mají své využití především v medicíně, kde jsou využívány při léčbě cukrovky. Mezi takto využívané léky vyvinuté ve 20. století patří například metformin, phenformin a buformin.<sup>38</sup> Kromě léčby diabetes mellitus byl biguanid a jeho deriváty zkoumány i pro další biologické aplikace.<sup>39,40</sup>

### 1.3.3 Guanidin



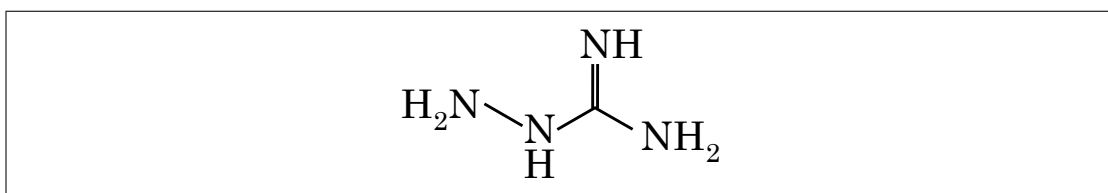
Obr. 1.3 – *Guanidin*

Guanidin (obrázek 1.3) je pevná látka rozpustná v polárních rozpouštědlech.<sup>41</sup> Jako silná báze,  $\text{pK}_{\text{a}} = 13.6$ , se guanidin využívá k výrobě plastů a výbušnin.<sup>42</sup> Komerčně je guanidin dostupný jako uhličitán guanidinia,  $(\text{HGua})_2\text{CO}_3$ . Poprvé byla tato látka izolována z guána Adolfem Streckerem v roce 1861.<sup>43</sup> Struktura volné báze guanidinu byla poprvé popsána určením krystalové struktury jeho ko-krystalů s molekulou 2-amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazinu v poměru

1:1 a 1:2.<sup>42</sup> Posléze byl guanidin vykryštalizován jako volná báze i samotný. Guanidin krystalizuje v prostorové grupě *Pbca* ( $a = 8.5648(9)$  Å,  $b = 9.2017(10)$  Å,  $c = 15.7130(18)$  Å) se dvěma molekulami v asymetrické jednotce, ve tvaru písmene Y.<sup>44</sup>

Guanidiniová funkční skupina je přítomna například v přírodních alkaloidech jako crambescidins a ptilomycalin, vykazujících různé antivirové a protiplísňové účinky. Substituční deriváty guanidinu jsou také využívány jako katalyzátory v enantioselektivních organických reakcích,<sup>45,46</sup> jako např Henryho reakce (*N,N*-dibenzyl- $\alpha$ -amino aldehydů s nitromethanem katalyzována chirálními deriváty guanidinu.<sup>47</sup> Produkty těchto reakcí jsou důležitými prekursory při syntéze léků proti viru HIV jako je amprenavir.<sup>48</sup>

### 1.3.4 Aminoguanidin



Obr. 1.4 – Aminoguanidin

Aminoguanidin (obrázek 1.4), triviálně nazývaný také jako pimagedin, je bezbarvá pevná látka rozpustná ve vodě. Komerčně je dostupný hydrogenuhličitan aminoguanidinia, (Hamgua)HCO<sub>3</sub>. Struktura volné báze aminoguanidinu byla studována metodami výpočetní chemie<sup>49</sup> především z důvodu jeho využití v medicíně. Byly studovány soli aminoguanidinu jako například chlorid aminoguanidinia<sup>50</sup> nebo také dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia.<sup>51</sup> V roce 1935 byl aminoguanidin syntetizován redukcí nitroguanidinu zinkem v roztoku kyseliny octové, reakcí hydrochloridu hydrazinu s kyanamidem a dále byla volná báze aminoguanidinu připravena reakcí síranu methyl-isothiomočoviny s hydrazinem.<sup>52</sup>

Během posledních let 20. století byly objeveny dva důležité efekty, které přinesly této molekule pozornost. Aminoguanidin je inhibitorem vzniku vysoce reaktivních koncových produktů glykosylace spojených s patogenezí druhotných zdravotních komplikací u onemocnění diabetes mellitus. Aminoguanidin je znám jako látka zlehčující řadu komplikací spojených s cukrovkou a se změnami kardiiovaskulárního systému během stárnutí, zabraňující arteriální tuhosti a hypertrofičké kardiomyopatii.<sup>53</sup>

## 1.4 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce bylo připravit známý necentrosymetrický 5-aminotetrazolát biguanidinia(2+) a také již dříve popsání soli známé soli 5-aminotetrazolu s guanidinem a aminoguanidinem, charakterizovat je metodami difrakce rtg. záření, vibrační spektroskopie a také nukleární magnetické rezonance. V neposlední řadě je cílem práce rovněž posouzení vlastností a využitelnosti připravených sloučenin pro další studium nelineárních optických jevů.



## 2. Výsledky a diskuze

V této kapitole bakalářské práce jsou shrnuty a diskutovány výsledky pokusů o přípravu solí **2**, **3**, **5**. Dále jsou zde uvedeny výsledky spektroskopických měření (podkapitola 2.2), měření NMR podkapitola 2.3 a měření na práškovém difraktometru (podkapitola 2.4). V části 2.5 jsou rozebrány krystalové struktury které byly nově získány krystalizací těchto sloučenin.

### 2.1 Metody přípravy solí a jejich výsledky

#### 2.1.1 Příprava solí 1 a 2

Sůl **1** byla připravena podle postupu v literatuře.<sup>54</sup> Tento postup je podrobně popsán v části 3.1.1 a schematicky je tato příprava znázorněna na obrázku 2.1 (schema [1]). Krystalizace poskytla bezbarvý, krystalický produkt, který podle monokrystalové rtg. strukturní analýzy obsahuje hydrogensíran biguanidu(2+). Z matečného roztoku byl poté vysrážen bílý pášek, který byl identifikován jako  $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$  na základě porovnání infračervených spekter (DRIFTS) a práškových záznamů s daty uvedenými v literatuře.<sup>54</sup>

K přípravě soli **2** byl využit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  k uvolnění báze za vzniku  $\text{BaSO}_4$  jako vedlejšího produktu. Odpaření reakční směsi a krystalizace z horkého acetonitrilu poskytla jemné jehlicovité krystalky soli **2**. Její struktura je popsána v literatuře.<sup>29</sup>

#### 2.1.2 Příprava solí 3 a 5

Při přípravě solí **3** a **5** bylo nejprve využito  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  k vysrážení uhličitanu barnatého za vzniku volné báze (postup I), nebo přímo reakcí HATZ s  $(\text{Hgua})_2\text{CO}_3$ , resp.  $(\text{Amgua})\text{HCO}_3$  (postupy II-V, schema [3] a [4] na obrázku 2.1), vždy za zvýšené teploty  $50^\circ\text{C}$  podle literatury.<sup>29</sup> Největší komplikací při přípravě těchto sloučenin byly jejich hygroskopické vlastnosti. Ochota těchto sloučenin pohlcovat vzdušnou vlhkost a také ochota jejich roztoků pohlcovat oxid uhličitý za vzniku uhličitanů výchozích bází, byla důvodem práce v inertní atmosféře dusíku a byla nejspíše příčinou prvních neúspěchů při přípravě krystalických fází, při kterých byly nasazovány volné krystalizace na vzduchu. Tyto experimenty vedly ke krystalizaci výchozích látek a v případě soli **3** byl takto získán produkt **4** ve velmi malém množství. Proto bylo při dalších experimentech přistoupeno ke krystalizaci difuzí ze směsi rozpouštědel ve válcovitých Schlenkových baňkách bez přístupu vzdušné vlhkosti za použití absolutizovaného methanolu. Za účelem získání dostatečného množství krystalických produktů **3** a **5** byly provedeny další experimenty lišící se způsobem krystalizace. Byly nasazovány volné krystalizace

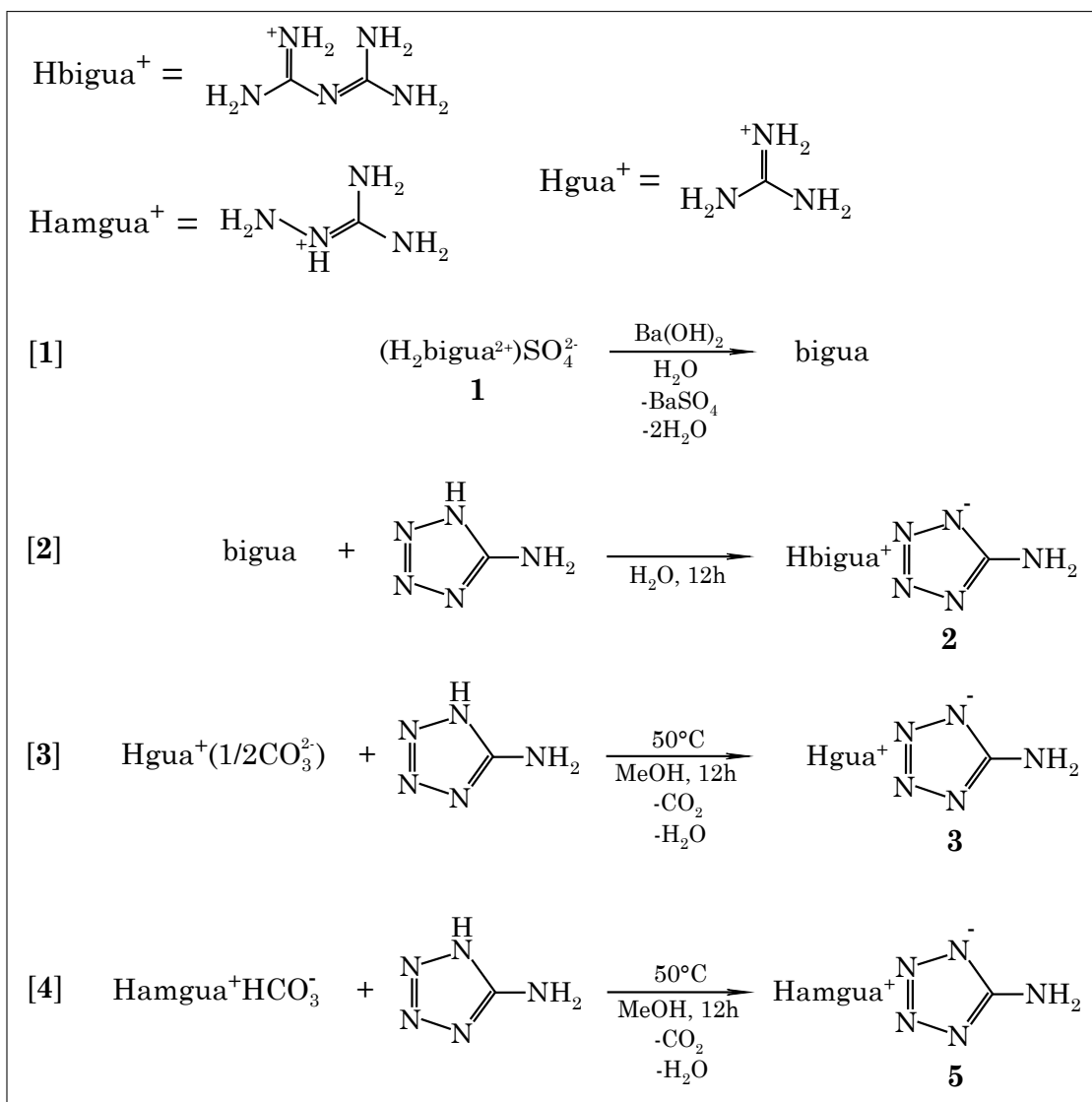
v exsikátoru nad KOH ze směsi rozpouštědel methanolu a diethyletheru v poměru 1:1 a 1:3. Výsledkem těchto krystalizací byly olejovité kapaliny, který vždy v exsikátoru pomalu překrystalizovaly. Jedná se o experimenty III a IV v tabulce 2.1. Podrobně jsou tyto postupy popsány v podkapitole 3.1.

K dalším pokusům (postupy II, V) o získání krystalických forem solí **3** a **5** byl ke krystalizaci difuzí využit absolutní ethanol a suchý diethylether na rozdíl od předchozích experimentů, ve kterých používaný ether nebyl nijak upravován. Krystalizace pomalým promísením těchto dvou rozpouštědel poskytla bílé krystalky v případě soli **3** a krystalky světle žluté v případě soli **5**. Stejným způsobem byly nasazeny i krystalizace směsí získaných reakcí in situ generované báze s HATZ (postup I, tabulka 2.1 kapitola 3.1.3, 3.1.4). U soli **5** se nevyloučil produkt, pokus o krystalizaci 5-aminotetrazolátu guanidinia(1+) v tomto případě však poskytl krystal soli **3** · Et<sub>2</sub>O, jejíž struktura je popsána v kapitole 2.5.

**Tab. 2.1** – *Výsledky syntézy solí 3 a 5. Procentuelní výtěžky jsou uvedeny v závorkách.*

experiment	krystalizace	<b>3</b>	<b>5</b>
I	EtOH/Et <sub>2</sub> O 1:3	jediný kryst. <b>3</b> · Et <sub>2</sub> O	olejovitá kapalina
II	EtOH/Et <sub>2</sub> O 1:3	žádný produkt	růž. sraženina
III	MeOH/Et <sub>2</sub> O 1:1	žlutá sraženina	oranž. sraženina
IV	MeOH/Et <sub>2</sub> O 1:3	žlutá sraženina	oranž. sraženina
V	EtOH/Et <sub>2</sub> O 1:3	bílé kryst. (76%)	světle žluté kryst. (73%)

Pouze postup V poskytl dobře definované krystalické fáze sloučeniny **3** a **5**, které byly charakterizovány difrakcí rtg. záření na práškových vzorcích, vibrační spektroskopii a nukleární magnetickou rezonancí.



Obr. 2.1 – Schema přípravy solí 5-aminotetrazolu

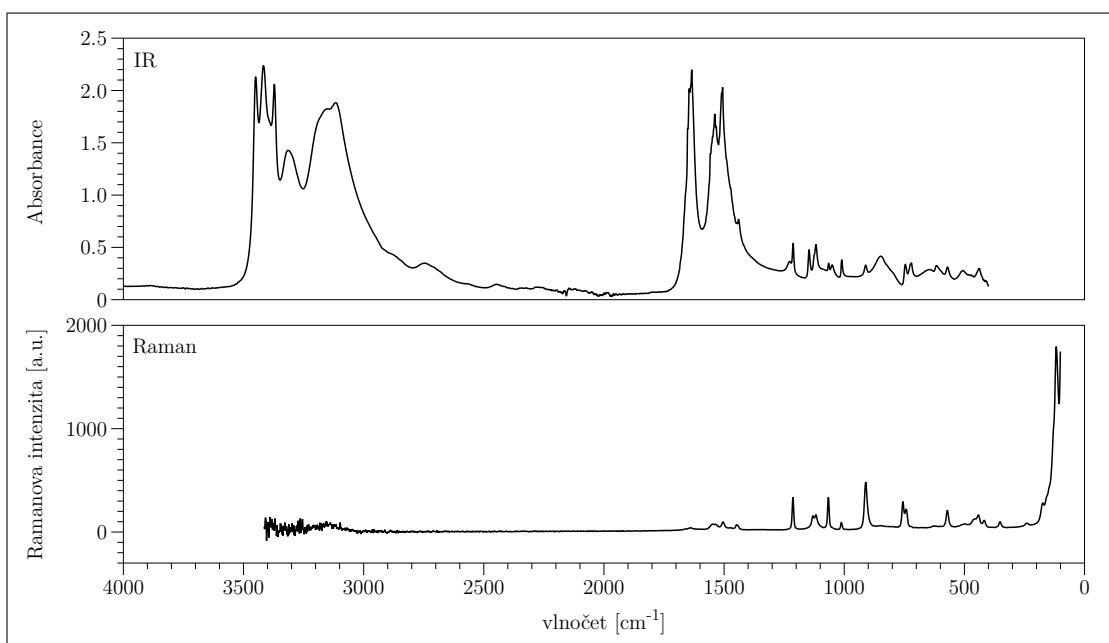
## 2.2 Vibrační spektroskopie

V rámci charakterizace připravovaných solí 5-aminotetrazolu byla naměřena infračervená spektra solí **1**, **2**, **3**, **5** a Ramanova spektra solí **2**, **3** a **5**. Spektra pro **2**, **3**, a **5** jsou znázorněna na obrázcích 2.2 až 2.4. Pro každou sloučeninu byly odečteny vlnočty odpovídající polohám maxim pásů. Tyto hodnoty jsou pro sloučeniny **2**, **3** a **5** vypsány v kapitole 3. Naměřená vibrační spektra byla porovnána s daty uvedenými v literatuře (síran biguanidu<sup>54</sup>, aminotetrazolátový anion<sup>30</sup>, biguanidium(2+)<sup>37</sup>, guanidinium(1+)<sup>55,56</sup>, aminoguanidinium(1+)<sup>57</sup>).

Vibračním spektrům solí **2**, **3** a **5** dominují velmi intenzivní (vs) pásy nacházející se v oblasti 3400 - 3000 cm<sup>-1</sup>. Tyto pásy náležejí valenčním N-H vibracím primárních aminů a primárních alifatických aminů. V této oblasti jsou též výrazné pásy (3316 cm<sup>-1</sup> na obrázku 2.2), který náležejí valenčním vibracím sekundárních aminů. V oblasti vlnočtů od 1680 - 1470 se projevují valenční vibra-

ce  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $\nu(\text{N}-\text{H})$  kationtů  $\text{H}_2\text{bigua}^{2+}$ ,  $\text{Hgua}^+$  a  $\text{Hamgua}^+$ . Po deprotonizaci 5-aminotetrazolu jsou pásy vibrací vazby  $\text{C}=\text{N}$   $1670 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  posunuty k hodnotám vlnočtů  $1500 - 1450 \text{ cm}^{-1}$  podobně jako v literatuře.<sup>30</sup> Intenzivní pásy v této oblasti jsou též charakteristické pro deformační vibrace  $\text{NH}_2$ . Ramanova spektra sloučeniny obsahují řadu ne dobře rozpoznatelných, velmi slabých (vw) pásů v oblasti  $3480 - 3150 \text{ cm}^{-1}$ , která náleží pásům valenčních vibrací aminoskupin. Špatná kvalita záznamu spektra Ramanova rozptylu v této oblasti může být způsobena slabým signálem spektrometru v těchto vlnových délkách. Pásy v této oblasti proto nebyly odečítány.

V Ramanově spektru (obrázek 2.2) náleží slabé pásy v oblasti  $1680 - 1470 \text{ cm}^{-1}$  valenčním vibracím  $\text{C}=\text{N}$  kationtu soli **2**. Vlnočty v intervalu  $1550 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  vymezují charakteristickou oblast valenčních vibrací tetrazolového kruhu. Pásy v oblasti  $1350 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , náleží valenčním vibracím vazeb  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{N}$  a deformačním vibracím vazeb  $\text{C}-\text{N}$ .<sup>37</sup> Oblast  $1000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  náleží pásům skeletálních vibrací kationtu a deformačním vibracím aniontu. V oblasti pod  $200 \text{ cm}^{-1}$  se nacházejí pásy mřížových módů krystalu.

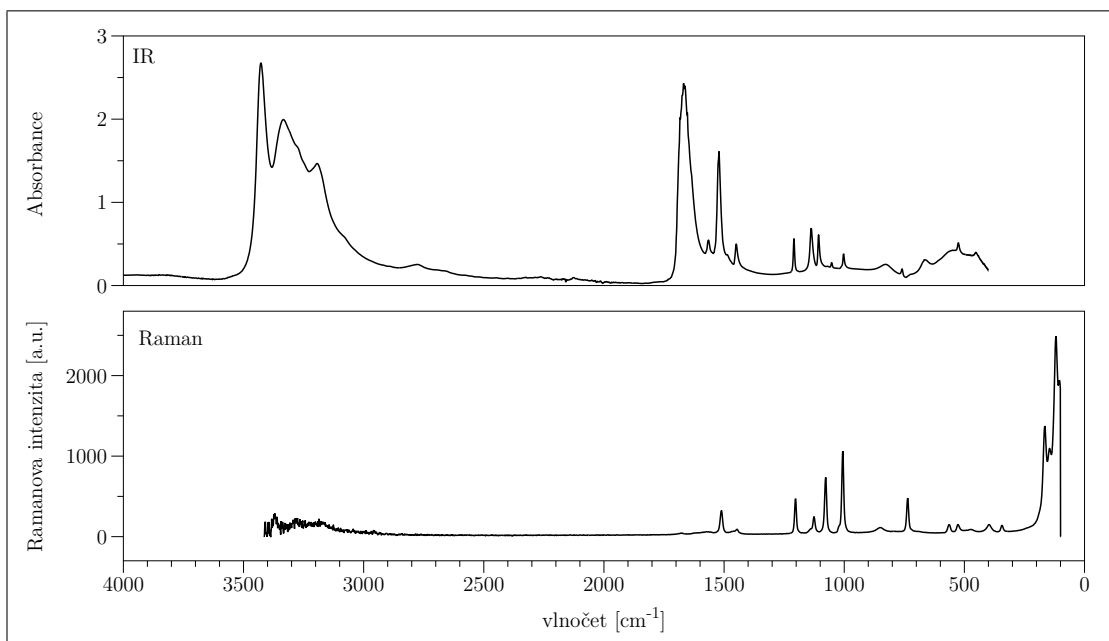


**Obr. 2.2** – Infračervené a Ramanovo spektrum soli **2**

Infračervené spektrum sloučeniny **3** na obrázku 2.3 je podobné jako v předchozím případě. Opět jsou přítomny intenzivní absorpční pásy v oblasti  $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ , které se liší počtem a intenzitou píků v této oblasti. Velmi silné pásy je pak možné pozorovat v oblasti valenčních vibrací vazby  $\text{C}=\text{N}$ , ( $1690 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ), které jsou charakteristické pro kationty  $\text{Hgua}^+$ .<sup>55</sup>

V Ramanově spektru na obrázku 2.3 náleží slabé pásy v oblasti  $1680 - 1470 \text{ cm}^{-1}$  valenčním vibracím  $\text{C}=\text{N}$  kationtu  $\text{Hgua}^+$ . Dále se poloha těchto pásů shoduje s polohami pásů deformačních vibrací  $\text{NH}_2$  skupin.<sup>56</sup> Oblast vlnočtu od

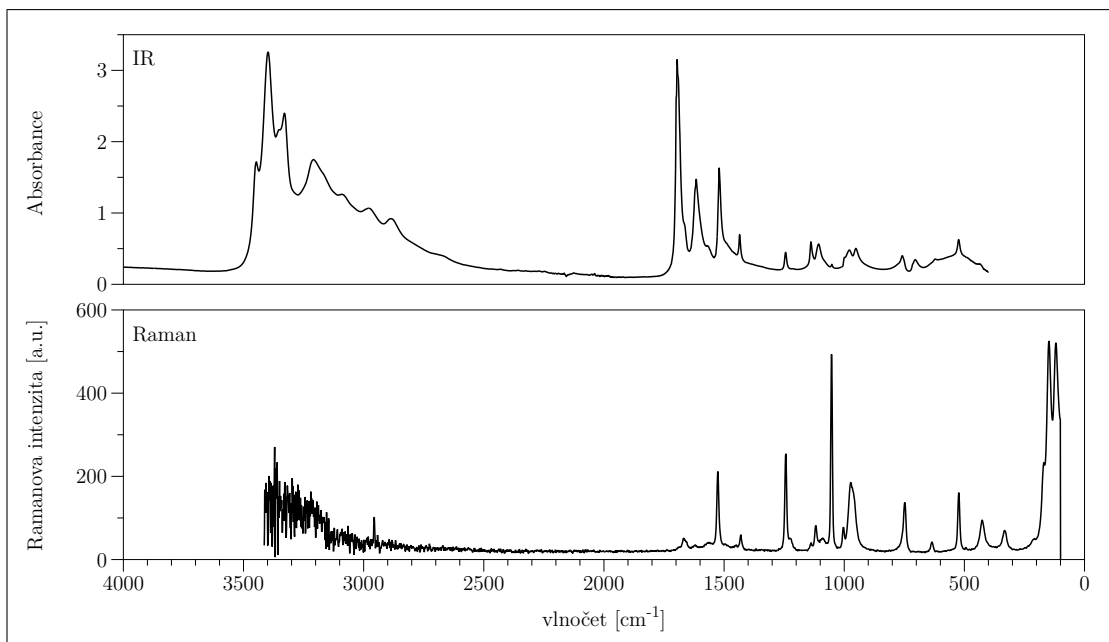
1550 do 1350  $\text{cm}^{-1}$  patří aniontu, odvozeného deprotonizací 5-aminotetrazolu. Pásky v oblasti 1350 - 700  $\text{cm}^{-1}$  náležejí valenčním vibračním vazeb N-C-N, N-N a deformačním vibračním vazeb C-N.<sup>56</sup> Oblast 1000 - 200  $\text{cm}^{-1}$  náležejí pásům skeletálních vibrací kationtu a deformačním vibračním aniontu. V oblasti pod 200  $\text{cm}^{-1}$  se nacházejí pásy mřížových módů krystalu.



**Obr. 2.3** – *Infračervené a Ramanovo spektrum soli 3*

Na obrázku 2.4 je znázorněno infračervené spektrum soli **5**. V oblasti od 3400 do 3300  $\text{cm}^{-1}$  leží silný, od ostatních dobře odlišitelný pás. Tato oblast náležejí valenčním vibračním primárních alifatických aminů. V této oblasti je též výrazný pás 3330  $\text{cm}^{-1}$ , který náležejí valenčním vibračním sekundárních aminů. Silné (vs) absorpční pásy v oblasti 1690 - 1640  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibračním vazeb C=N a N-H kationtů Hamgua<sup>+</sup>.<sup>57</sup> Další silné pásy (1615  $\text{cm}^{-1}$ ) se nacházejí v oblasti deformačních vibrací aminoskupin NH<sub>2</sub>, tedy v oblasti 1650 - 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Slabý pás 1244  $\text{cm}^{-1}$  spadá do oblasti charakteristické pro aromatické aminy. Slabé pásy v oblasti od 1250 do 1020  $\text{cm}^{-1}$ , například pásy s vlnočty 1138 a 1107  $\text{cm}^{-1}$  jsou nejspíše pásy valenčních vibrací vazeb C-N.

Ramanovo spektrum sloučeniny **5** na obrázku 2.4 obsahuje intenzivní pásy v oblasti vlnočtů od 1550 do 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Tyto pásy patří valenčním vibračním tetrazolátového kruhu. Tomuto spektru dominují intenzivní pásy v oblasti 1350 - 700  $\text{cm}^{-1}$ , které náležejí valenčním vibračním vazeb N-C-N, N-N a deformačním vibračním vazeb C-N. Oblast 1000 - 200  $\text{cm}^{-1}$  náležejí pásům skeletálních vibrací kationtu a deformačním vibračním aniontu. V oblasti pod 200  $\text{cm}^{-1}$  se nacházejí pásy mřížových módů krystalu.



**Obr. 2.4** – Infračervené a Ramanovo spektrum soli **5**

## 2.3 Nukleární magnetická rezonance

Sloučeniny **2**, **3** a **5** byly charakterizovány metodou nukleární magnetické rezonance. Byla naměřena  $^{13}\text{C}$  NMR a spektra  $^1\text{H}$  NMR v ( $[\text{D}_6]$ DMSO) a jednotlivé signály jsou vypsané v tabulce 2.2.

**Tab. 2.2** – Vybrané signály NMR spekter solí **2**, **3** a **5**

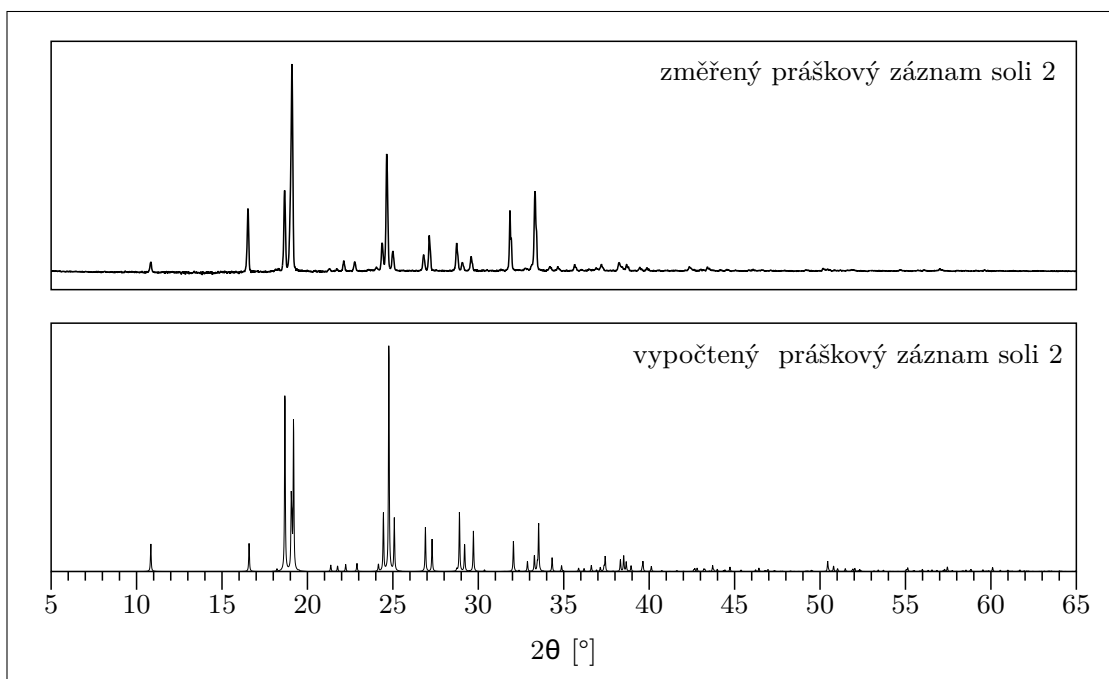
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
$^1\text{H}$ NMR, $\delta$ [ppm]	7.00 $\text{NH}_2\text{-Hbigua}^+$	7.49 $\text{NH}_2\text{-Hgua}^+$	7.70 $\text{NH}_2\text{-Hamgua}^+$
	4.38 $\text{NH}_2\text{-ATZ}^-$	4.59 $\text{NH}_2\text{-ATZ}^-$	4.56 $\text{NH}_2\text{-ATZ}^-$
$^{13}\text{C}$ NMR, $\delta$ [ppm]	159.08 $\text{C-Hbigua}^+$	158.07 $\text{C-Hgua}^+$	158.89 $\text{C-Hamgua}^+$
	164.09 $\text{C-ATZ}^-$	163.96 $\text{C-ATZ}^-$	163.85 $\text{C-ATZ}^-$

Chemické posuny byly k jednotlivým iontům v tabulce přiřazeny na základě porovnání publikovaných chemických posunů signálů ve spektrech těchto solí<sup>29</sup> a porovnáním s podobnými sloučeninami v literatuře.<sup>28,58,59</sup> Ve spektru  $^1\text{H}$  NMR soli **5** jsou chemické posuny atomů vodíku aminoskupiny aminotetrazolátového iontu překryty se signálem atomů vodíku  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 3.33$  ppm). Z důvodu acidobazických rovnováh dochází k posunu  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  k vyšším hodnotám.

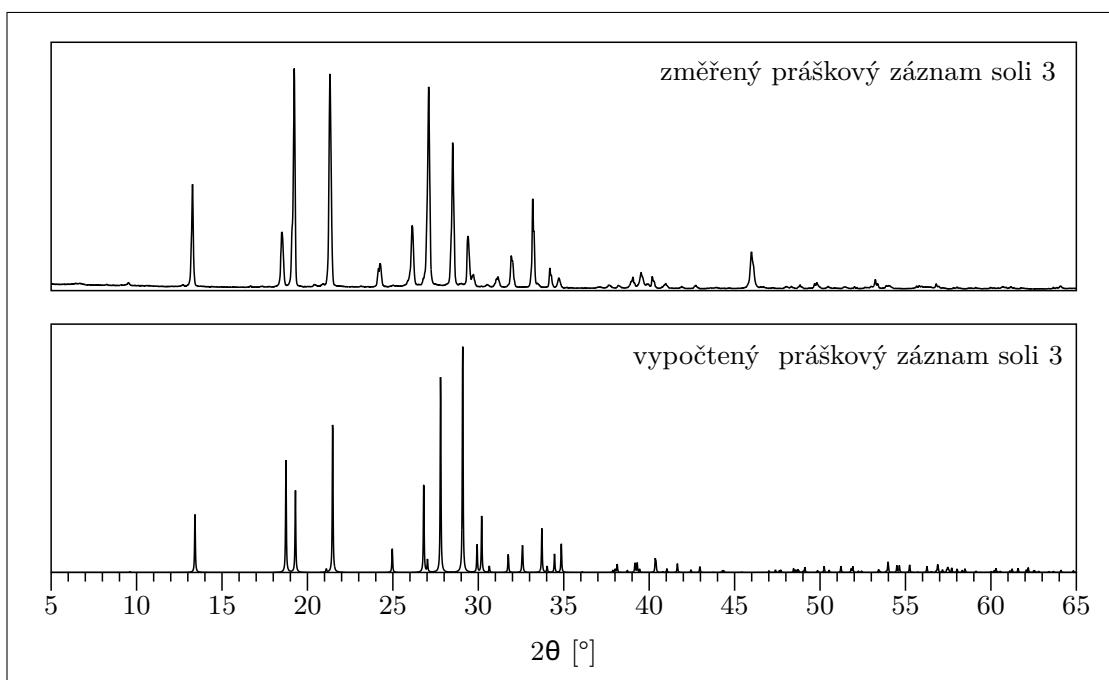
## 2.4 Prášková difrakce

K charakterizaci připravených solí **2**, **3** a **5** byla využita i metoda práškové rtg. difrakce. Vybraná difrakční maxima měřených záznamů jsou uvedena v tabulce

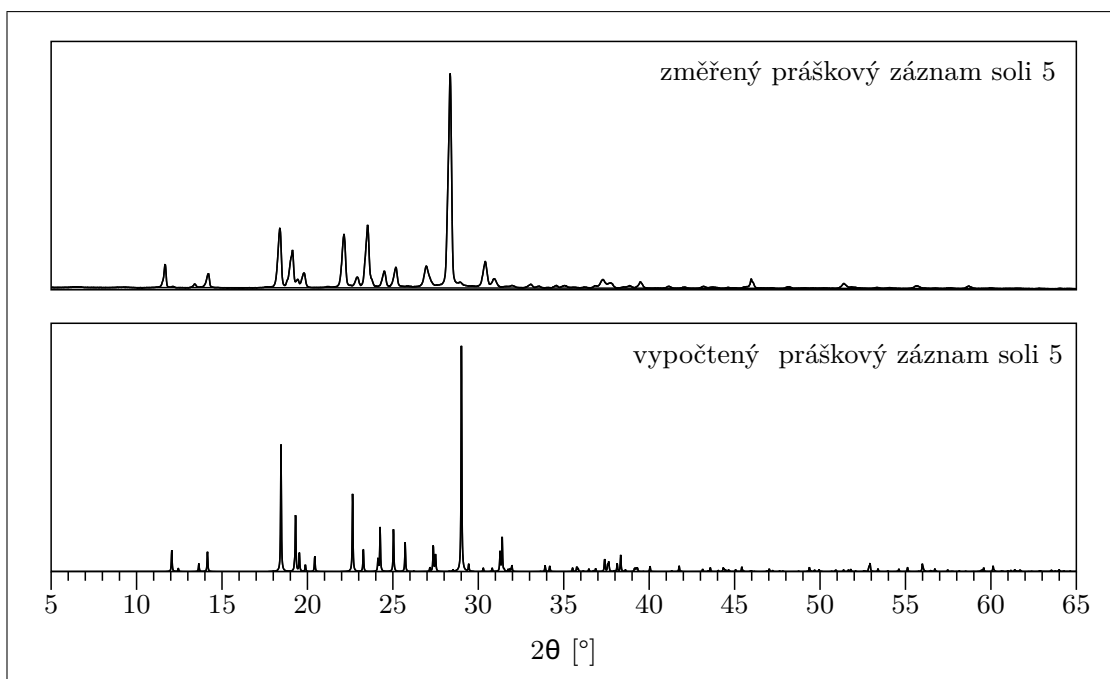
2.3 společně s odpovídajícími mezivýškovými vzdálenostmi  $d$ . Na obrázku 2.5 je porovnání práškového záznamu soli **2** se záznamem vypočteným ze strukturních dat, která byla získána z Cambridgeské strukturní databáze (verze 5.43, update listopad 2022) pod kódem XOMCEI. Difrakce při difrakčních úhlech  $2\theta$  39.7°, 46.2° a 67.3° ve změřených difraktogramech solí **3** a **5** náleží platinovému plíšku,<sup>60</sup> na kterém byly práškové vzorky těchto látek při měření umístěny. Obrázky 2.6 a 2.7 znázorňují porovnání s vypočtenými záznamy pro soli **3** a **5**.



**Obr. 2.5** – Porovnání změřeného a vypočítaného práškového záznamu soli **2**.



**Obr. 2.6** – Porovnání změřeného a vypočítaného práškového záznamu soli **3**.



Obr. 2.7 – Porovnání změřeného a vypočítaného práškového záznamu 5.

Tab. 2.3 – Vybraná maxima práškové rtg. difrakce solí 2, 3 a 5

2			3			5		
2θ [°]	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]	2θ [°]	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]	2θ [°]	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]
10.82	8.18	17	9.50	9.31	4	11.63	7.61	9
16.51	5.37	46	13.26	6.68	43	13.39	6.61	2
19.10	4.65	100	19.19	4.62	88	14.20	6.24	4
22.15	4.01	12	21.32	4.17	55	18.34	4.84	24
24.58	3.62	37	24.23	3.67	16	19.05	4.66	16
27.19	3.28	22	25.05	3.55	2	22.11	4.02	23
28.74	3.11	21	26.01	3.43	18	22.85	3.89	2
29.60	3.01	15	27.08	3.29	100	23.51	3.78	29
31.88	2.81	32	28.46	3.14	41	25.14	3.54	9
33.32	2.69	45	29.45	3.03	27	26.96	3.30	11
35.63	2.52	8	31.97	2.80	19	28.35	3.15	100
37.17	2.42	7	33.21	2.70	42	30.52	2.93	6
38.44	2.34	7	34.46	2.60	3	32.00	2.80	2
39.71	2.27	5	40.21	2.24	6	33.02	2.71	2
42.41	2.13	6	40.93	2.20	3	35.06	2.56	2
43.48	2.08	5	40.94	2.12	2	37.27	2.41	4
46.03	1.97	3	42.73	1.83	3	38.81	2.32	1
49.22	1.85	2	49.76	1.72	4	51.39	1.78	2
50.31	1.81	3	53.26	1.70	2	55.64	1.65	1
51.91	1.76	2	53.93	1.62	2	58.70	1.57	1



## 2.5 Popis struktury

V této části diskuze výsledků jsou popsány systémy vodíkových interakcí v nově získaných krystalových strukturách připravených solí **3**, **3**·Et<sub>2</sub>O, **4** a **5**. Vybrané parametry řešení pro struktury těchto solí jsou uvedeny v tabulce 3.1 spolu s rozměry krystalů vybraných pro difrakci rtg. záření na monokrystalu.

Aromatický kruh struktury 5-aminotetrazolu solí **3**, **3**·Et<sub>2</sub>O, **4** a **5** je planární. V rámci směrodatné odchylky leží atomy kruhu v jedné rovině. Atom dusíku NH<sub>2</sub> skupiny vázané uhlíku C1 iontu HATZ<sup>-</sup> má vzdálenost  $d = 0.075(1)$  Å od roviny kruhu. Atomy Y-aromatických kationtů Hamgua<sup>+</sup> a Hgua<sup>+</sup> leží též v rámci směrodatné odchylky v jedné rovině. Torzní úhel N7-C2-N8-N9 ve struktuře kationtu Hamgua<sup>+</sup> má hodnotu 3.38(17) Å. To odpovídá synperiplanární konformaci, nejpříznivějšímu uspořádání pro tvorbu intramolekulární vodíkové interakce N9-H9B···N7.

Intermolekulární vodíkové vazby ve strukturách sloučenin **3**, **3**·Et<sub>2</sub>O, **4** a **5** spojují kladně či záporně nabitě částice. Mezi kationty a anionty tedy dochází k elektrostatickým interakcím, které posilují vodíkové vazby mezi těmito ionty. Ve struktuře sloučeniny **3** dochází k potenciálnímu štěpení vodíkových interakcí N1-H1B···N5 a N1-H1B···N4. Interakce N1-H1B···N5 ( $d(\text{H}\cdots\text{A}) = 2.62$  Å) s tupějším vazebným úhlem byla zanedbána. Ve struktuře soli **3**·Et<sub>2</sub>O dochází ke štěpení vazeb N6-H6B···N4, N6-H6B···N4 a N6-H6···N3, N6-H6A···N2. Ve strukturách **4** a **5** byly zanedbány štěpené interakce N17-H17···N5 ( $d(\text{H}\cdots\text{A}) = 2.47$  Å) v případě soli **4** a interakce N6-H6A···N3 ( $d(\text{H}\cdots\text{A}) = 2.50$  Å) v případě **5**.

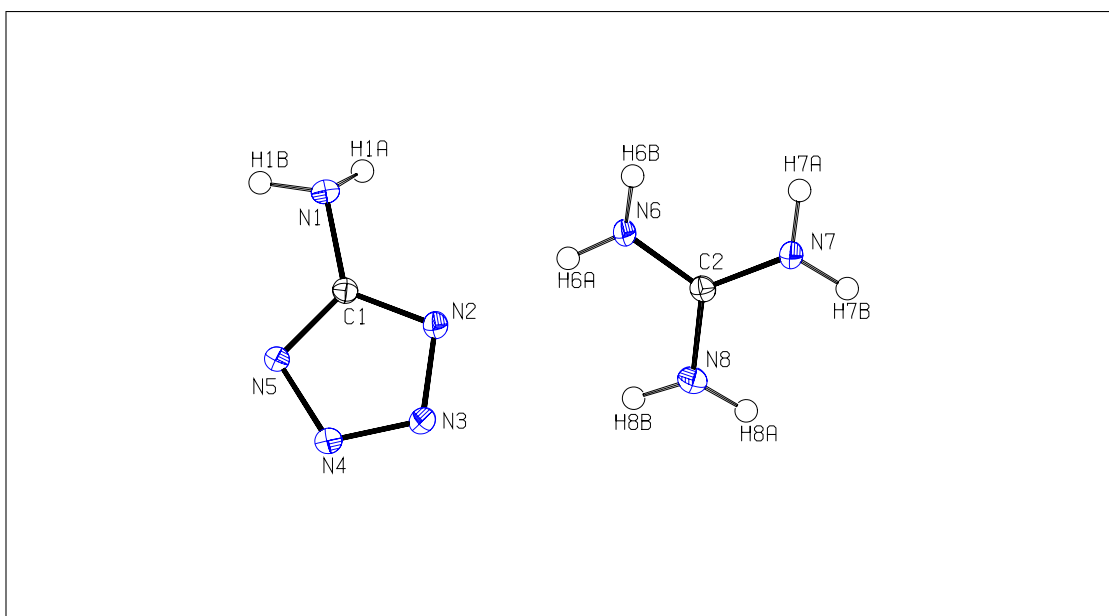
Intermolekulární vodíkové vazby tvoří v krystalových uspořádáních některé motivy společné pro struktury všech popisovaných solí. Mezi takové motivy patří například  $R_2^2(7)$ , na kterém participuje pár sousedních protiiontů v elementární buňce a  $R_2^2(8)$  mezi sousedním ATZ<sup>-</sup> ve strukturách **3**·Et<sub>2</sub>O, **4** a **5**;  $R_2^1(6)$  ve strukturách **3**·Et<sub>2</sub>O a **4**, ve kterých je akceptorem atom kyslíku solvatující molekuly diethyletheru. K popisu strukturních motivů tvořených vodíkovými vazbami bylo využito deskriptorů analýzy setů grafů.<sup>61,62</sup>

### 2.5.1 Guanidinium 5-aminotetrazolát

Sloučenina **3** krystalizuje se dvěma vzorcovými jednotkami v elementární buňce, v monoklinické krystalové soustavě s prostorovou grupou  $Pc$  (tabulka 3.1). Tabulka 2.4 obsahuje vybrané vazebné parametry pozorované ve struktuře **3**. Symetrický nezávislá část 5-aminotetrazolátu guanidinia(1+) je zobrazena na obrázku 2.8.

**Tab. 2.4** – Délky vazeb, vazebné a torzní úhly ve sloučenině **3**

vazba	$d$ [Å]	úhel	velikost [°]	torzní úhel	velikost [°]
N1-C1	1.399(2)	C1-N2-N3	104.2(1)	C1-N2-N3-N4	-0.5(2)
N2-C1	1.331(2)	N4-N3-N2	109.6(1)	N2-N3-N4-N5	0.6(2)
N2-N3	1.350(2)	N3-N4-N5	109.4(1)	N3-N4-N5-C1	-0.5(2)
N3-N4	1.310	C1-N5-N4	104.2(1)	N4-N5-C1-N2	0.2(2)
N4-N5	1.354(2)	N5-C1-N2	112.6(1)	N4-N5-C1-N1	-176.1(1)
N5-C1	1.330(2)	N5-C1-N1	124.4(1)	N3-N2-C1-N5	0.2(2)
N6-C2	1.328(2)	N2-C1-N1	122.9(1)	N3-N2-C1-N1	176.5(1)
N7-C2	1.324(2)	N7-C2-N6	119.8(1)	-	-
N8-C2	1.336(2)	N7-C2-N8	110.9(1)	-	-
-	-	N6-C2-N8	120.2(2)	-	-



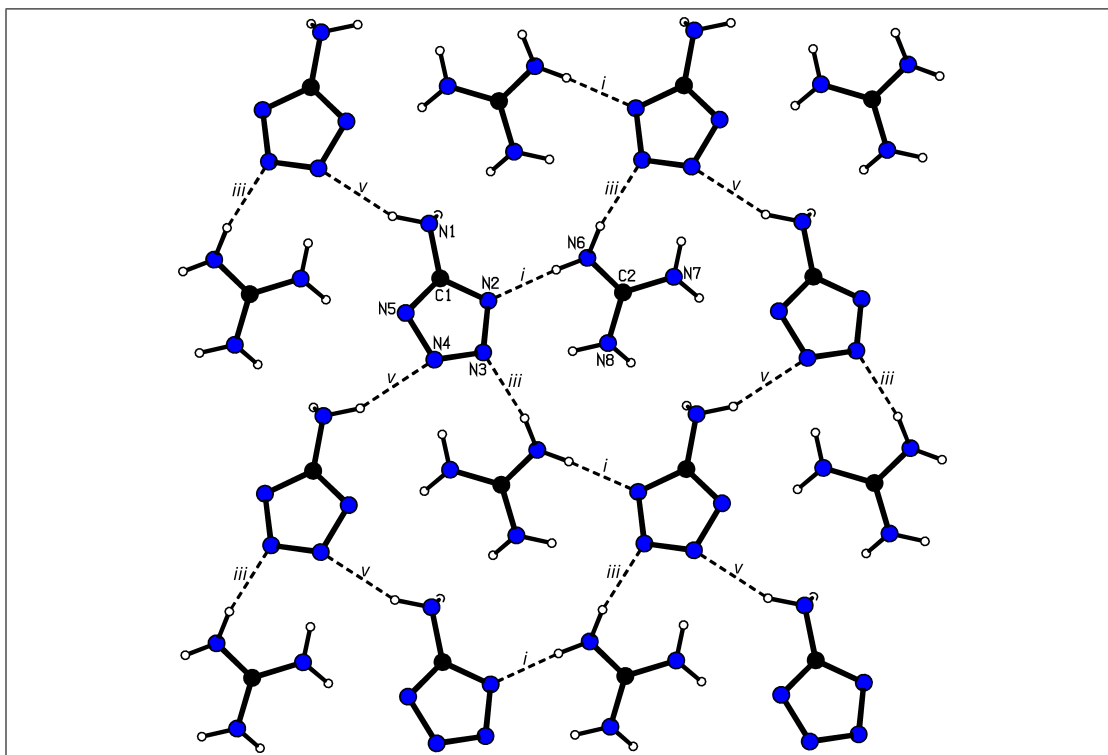
**Obr. 2.8** – Symetricky nezávislá část struktury soli **3**. Elipsoidy teplotních kmitů jsou vyneseny na úrovni pravděpodobnosti 50%.

Struktura **3** je stabilizována elektrostaticky podporovanými vodíkovými vazbami typu N-H $\cdots$ N, které jsou podle rostoucí vzdálenosti  $d(\text{H}\cdots\text{A})$  seřazeny v tabulce 2.5. Každý atom N kationtu Hgua<sup>+</sup> je donorem dvou atomů H a tento kationt tvoří šest vodíkových vazeb s anionty ATZ<sup>-</sup>. Atom N1 aminoskupiny aniontu tvoří dvě vodíkové vazby (*v*, *viii*) s dalšími atomy dusíku sousedních aminotetrazolátových aniontů ( $d(\text{N1}\cdots\text{N1}') = 3.574(2)$  Å a  $d(\text{N1}\cdots\text{N4}) = 3.104(2)$  Å).

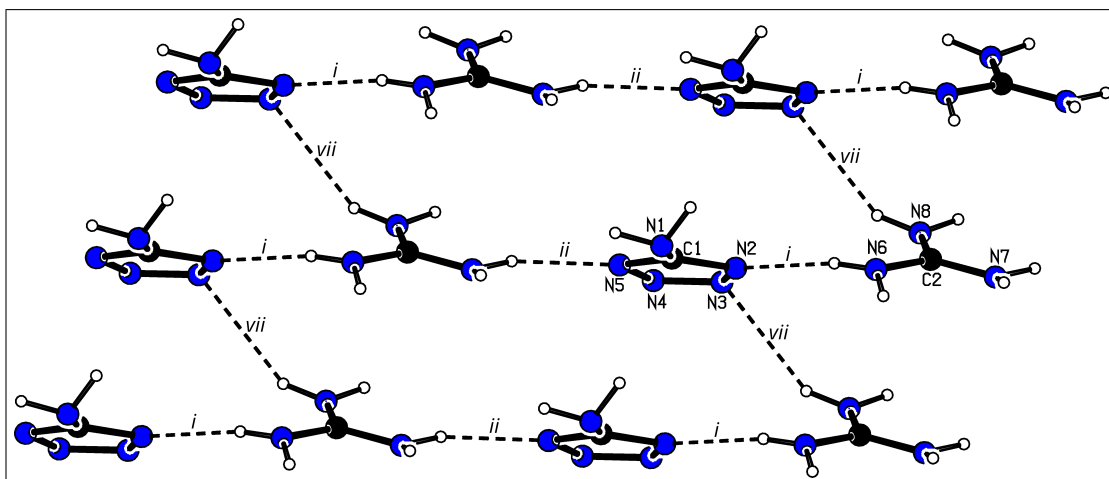
**Tab. 2.5** – Vodíkové interakce ve struktuře soli **3**

vazba	D-H...A	operace symetrie	H...A [Å]	D...A [Å]	úhel [°]
<i>i</i>	N6-H6A...N2	$x, y, z$	2.03	2.872(2)	169.2
<i>ii</i>	N7-H7B...N5	$-1 + x, 1 + y, z$	2.06	2.888(2)	151.7
<i>iii</i>	N6-H6B...N3	$x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$	2.07	2.974(2)	170.3
<i>iv</i>	N8-H8A...N1	$-1 + x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$	2.21	3.089(2)	171.6
<i>v</i>	N1-H1B...N4	$x, -y, \frac{1}{2} + z$	2.23	3.104(2)	157.8
<i>vi</i>	N7-H7A...N4	$-1 + x, 1 + y, \frac{1}{2} + z$	2.26	3.045(2)	146.5
<i>vii</i>	N8-H8B...N3	$-1 + x, y, z$	2.60	3.381(2)	147.0
<i>viii</i>	N1-H1A...N1	$x, -y, \frac{1}{2} + z$	2.70	3.574(2)	154.2

V krystalové struktuře soli **3** jsou řetězce molekul iontových párů, propagující podél diagonály *ab*, jsou spojeny dvěma nejkratšími vodíkovými interakcemi *i* a *ii*, tvořící strukturální motiv  $C_2^2(8)$  (obrázek 2.10). Tyto řetězce interagují se sousedními podél osy *c*, které byly získány aplikací skluzné roviny, pomocí vodíkových vazeb *iii*, *iv*, *v* a *vi*. V rámci jedné vrstvy *ab* interagují sousední řetězce vodíkovou interakcí *vii*. Vazba *v* spojuje anionty podél osy *b* a tvoří strukturální motiv  $C_1^1(5)$  ( $C_3^3(11)$ ) podél diagonály *bc*). Obrázek 2.9 znázorňuje strukturu krystalu z pohledu *a*, obrázek 2.10 potom z pohledu podél osy *c*.



**Obr. 2.9** – Vodíkové interakce soli **3** (pohled podél osy *a*)

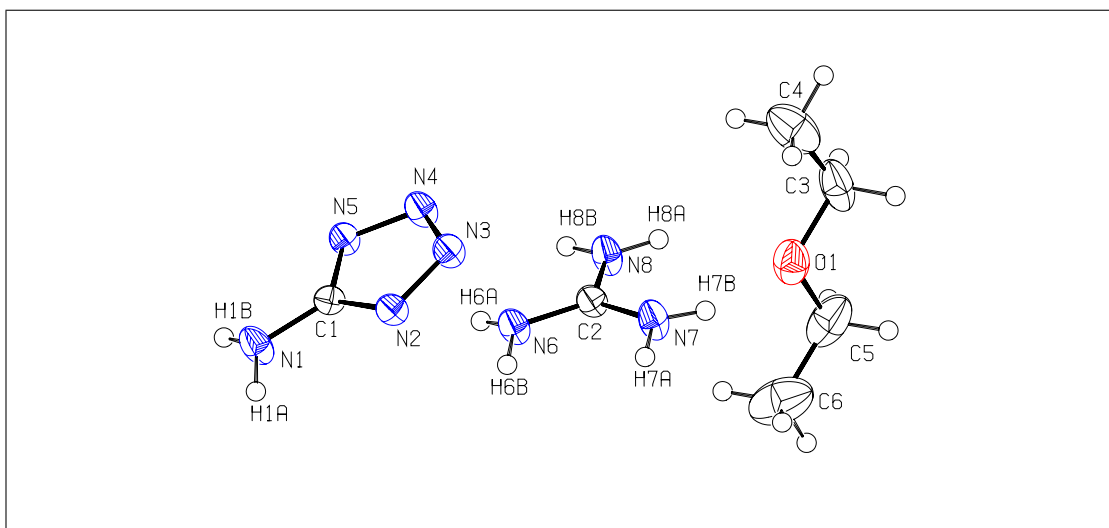


Obr. 2.10 – Řetězce iontových párů ve struktuře soli **3** (pohled podél osy *c*)

Krystalová struktura sloučeniny **3** je zřejmě též stabilizována  $\pi$ - $\pi$  interakcemi sousedních vrstev, mezi kterými spolu interagují delokalizované  $\pi$ -elektrony sousedních aminotetrazolátových kruhů. Vzdálenost středů tetrazolátových kruhů ( $c_g$ ) byla v programu Platon vypočtena jako  $d(c_g \cdots c'_g) = 3.574(1)$  Å. Podobně interagují vzájemně i kationty Hamgua<sup>+</sup>, se vzdáleností sousedních atomů  $d(C2 \cdots C2') = 3.574(2)$ .

## 2.5.2 Guanidinium 5-aminotetrazolát-diethylether

Sůl **3**·Et<sub>2</sub>O krystalizuje s osmi vzorcovými jednotkami v el. buňce s prostorovou grupou symetrie  $P 4_32_12$ . Mřížové parametry a další krystalografické údaje týkající se řešení struktury, jsou uvedeny v tabulce 3.1. Symetricky nezávislá struktura této sloučeniny je znázorněna na obrázku 2.11. V tabulce 2.6 jsou uvedeny vybrané vazebné parametry.



Obr. 2.11 – Symetricky nezávislá část struktury soli **3** · Et<sub>2</sub>O. Teplotní elipsoidy jsou zobrazeny na úrovni pravděpodobnosti 50%

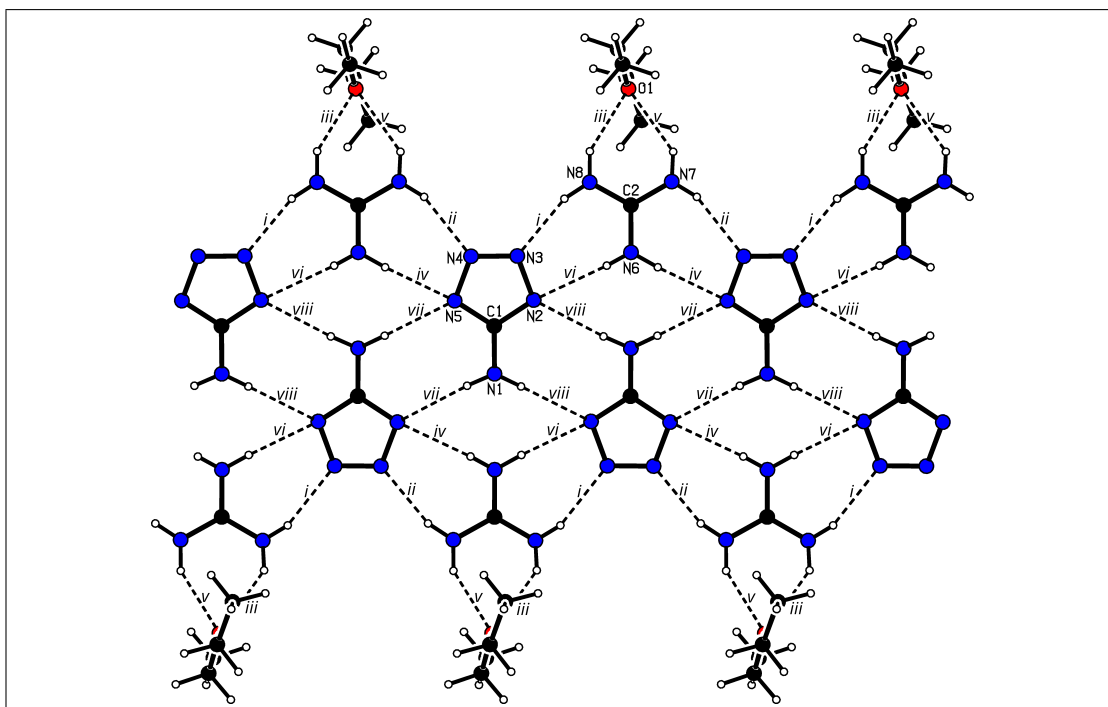
**Tab. 2.6** – Délky vazeb, vazebné a torzní úhly soli  $\mathbf{3} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 

vazba	$d$ [Å]	úhel	velikost [°]	torzní úhel	velikost [°]
O1-C5	1.409(4)	C5-O1-C3	112.3(3)	C1-N2-N3-N4	0.3(3)
O1-C3	1.419(4)	C1-N5-N4	103.9(2)	N2-N3-N4-N5	-0.2(3)
N7-C2	1.324(3)	C1-N2-N3	103.8(2)	C1-N5-N4-N3	-0.1(3)
N6-C2	1.329(3)	N4-N3-N2	110.0(2)	N3-N2-C1-N5	-0.4(3)
N5-C1	1.334(3)	N3-N4-N5	109.7(2)	N3-N2-C1-N1	-177.3(2)
N5-N4	1.354(3)	N2-C1-N5	112.6(2)	N4-N5-C1-N2	0.3(3)
N8-C2	1.325(3)	N2-C1-N1	123.4(2)	N4-N5-C1-N1	177.2(2)
N2-C1	1.334(3)	N5-C1-N1	123.9(2)	C5-O1-C3-C4	-178.2(3)
N2-N3	1.353(3)	N7-C2-N8	120.9(2)	C3-O1-C5-C6	175.7(3)
N3-N4	1.299(3)	N7-C2-N6	119.6(2)	-	-
N1-C1	1.365(3)	N8-C2-N6	119.5(2)	-	-
C3-C4	1.493(6)	O1-C3-C4	107.8(3)	-	-
C5-C6	1.490(6)	O1-C5-C6	108.5(3)	-	-

Intermolekulární vodíkové interakce ve struktuře soli  $\mathbf{3} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , vzdálenosti  $d(\text{H} \cdots \text{A})$  a  $d(\text{D} \cdots \text{A})$  a velikosti jejich úhlů jsou uvedeny v tabulce 2.7. Jednotlivé ionty, vzniklé protonizací molekuly aminoguanidinu resp. deprotonizací 5-aminotetrazolu, jsou v krystalové struktuře spojeny vodíkovými interakcemi  $i$ ,  $ii$ ,  $iv$  a  $vi$ . Tyto interakce vytváří mezi iontovými páry řetězce kruhových motivů  $R_2^2(7)$ , které jsou spojené pomocí interakcí  $vii$  a  $viii$  mezi aminoskupinami a sousedními  $\text{ATZ}^-$  ionty propagujícími ve struktuře podél krystalografických os  $a$  i  $b$ . Takové pásy sousedící podél  $c$  jsou vzájemně vztažené pomocí čtyřčetné šroubové osy. Solvatující molekuly  $\text{Et}_2\text{O}$  akceptují dvě interakce donorované iontem  $\text{Hg}^+$  za vzniku motivu  $R_2^1(7)$  (interakce  $iii$  a  $v$ ). Uspořádání molekul v krystalu je zobrazeno na obrázku 2.12 (pohled ve směru osy  $a$ ), který znázorňuje pás iontových párů propagujících podél osy  $b$ .

**Tab. 2.7** – Vodíkové interakce molekuly  $\mathbf{3} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 

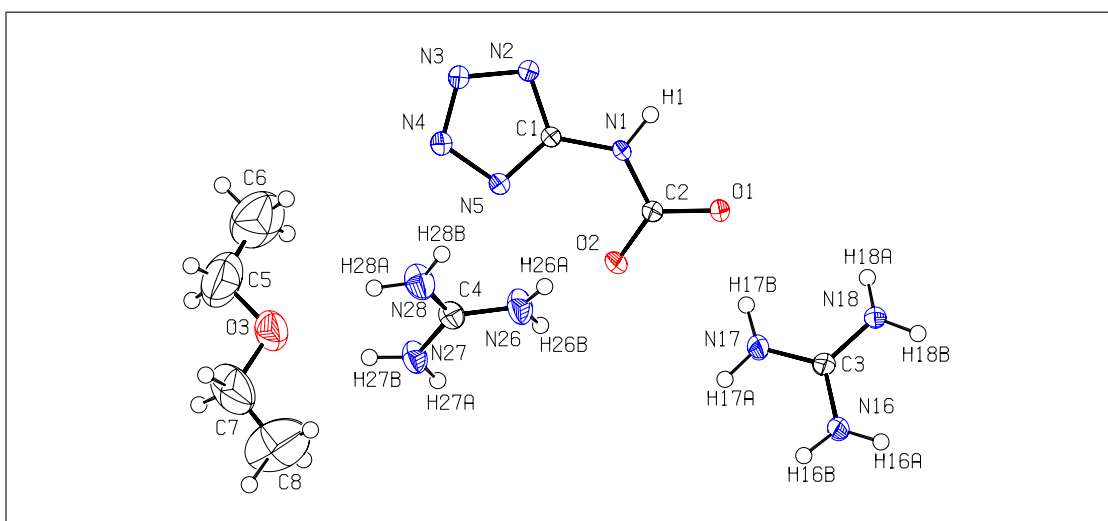
vazba	D-H $\cdots$ A	operace symetrie	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	úhel [°]
$i$	N8-H8B $\cdots$ N3	$x, y, z$	2.09	2.903(3)	162
$ii$	N7-H7A $\cdots$ N4	$x, 1 + y, z$	2.13	2.918(3)	159
$iii$	N8-H8A $\cdots$ O1	$x, y, z$	2.16	2.933(3)	147
$iv$	N6-H6B $\cdots$ N5	$x, 1 + y, z$	2.22	3.082(3)	173
$v$	N7-H7B $\cdots$ O1	$x, y, z$	2.26	2.992(3)	143
$vi$	N6-H6A $\cdots$ N2	$x, y, z$	2.34	3.114(3)	174
$vii$	N1-H1A $\cdots$ N5	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4} - z$	2.37	3.245(3)	178
$viii$	N1-H1B $\cdots$ N2	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{4} - z$	2.41	3.239(3)	166



Obr. 2.12 – Uspořádání stavebních jednotek ve struktuře soli  $3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (pohled podél osy *a*)

### 2.5.3 Guanidinium *N*-(5-tetrazolyláto)karbamát

Sůl 4 krystalizuje v monoklinické krystalové struktuře v prostorové grupě  $P 2_1/n$  se čtyřmi vzorčovými jednotkami v elementární buňce. Mřížové parametry základní buňky jsou uvedeny v tabulce 3.1. Na obrázku 2.13 je zobrazena symetricky nezávislá část struktury. Vybrané vazebné parametry v této struktuře jsou uvedeny v tabulce 2.8. Dále jsou v této tabulce zapsány velikosti úhlů a velikosti torzních úhlů molekuly.



Obr. 2.13 – Symetricky nezávislá část struktury soli 4. Teplotní elipsoidy jsou zobrazeny na úrovni pravděpodobnosti 50%

Krystalová struktura soli **4** je tvořena planárními vrstvami iontových párů  $\text{Hgua}^+$  a  $(\text{CN}_4\text{NHCO}_2)^{2-}$ . Tyto jednotlivé vrstvy (obrázek 2.14) jsou mezi sebou propojeny vodíkovými interakcemi  $i$ ,  $ii$ ,  $v$ ,  $vii$ ,  $viii$ ,  $xii$  a  $xiii$  (tabulka 2.9) v jedné rovině. V této vrstvě je možné pozorovat několik kruhových motivů. Vodíkové interakce  $i$  tvoří kruhový motiv  $R_2^2(8)$  a spojují tak dva karbamátové anionty, jejichž atomy kyslíku O1 jsou akceptory vodíkové vazby. Dalším kruhovým motivem je  $R_2^2(7)$ , který je tvořen vodíkovými vazbami  $v$  a  $vii$  spojující atomy N16 a N18 kationtu (donory) s atomy N3 a N4 (akceptory). Dva karbamátové anionty jsou propojeny dvěma vodíkovými interakcemi  $v$  a  $viii$  s dvěma  $\text{Hgua}^+$  kationty a tvoří tak kruhový motiv  $R_4^2(10)$ .

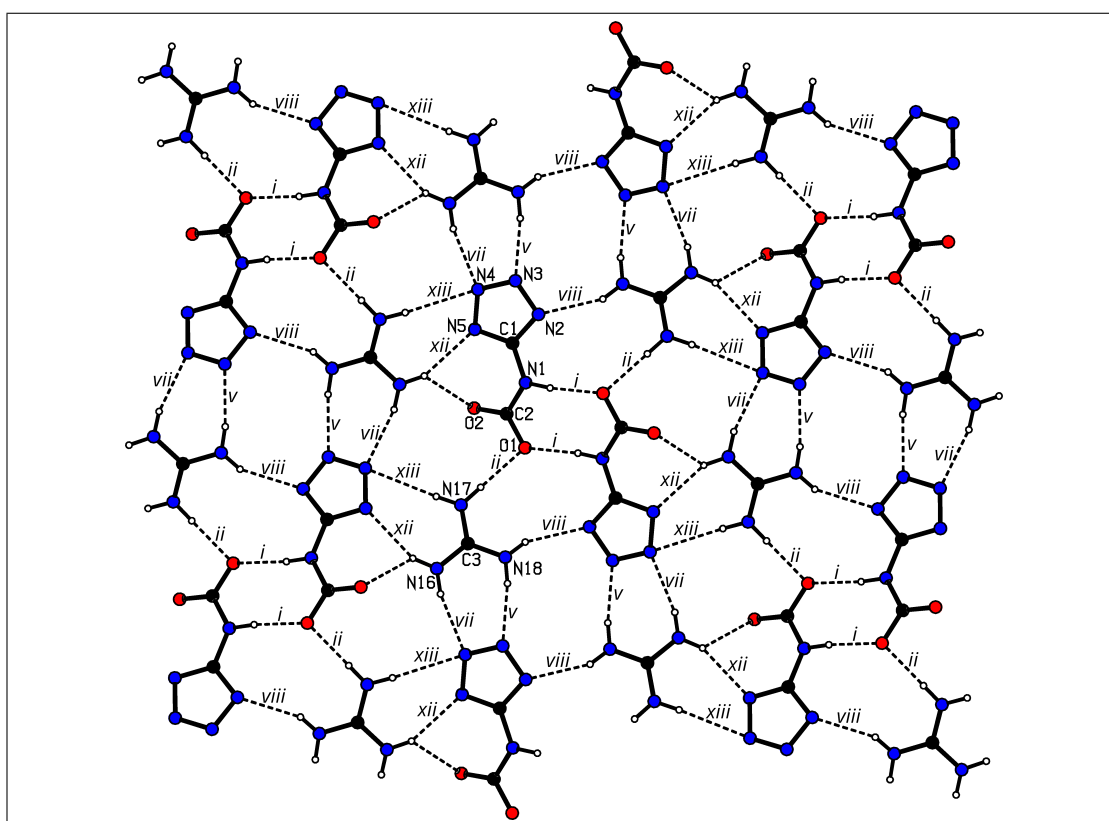
**Tab. 2.8** – Délky vazeb, vazebné a torzní úhly soli **4**

vazba	$d$ [Å]	úhel	velikost [°]	torzní úhel	velikost [°]
C1-N5	1.331(2)	N5-C1-N2	112.7(1)	O2-C2-N1-C1	1.8(3)
C1-N2	1.3330(2)	N5-C1-N1	127.2(1)	O1-C2-N1-C1	-178.0(2)
C1-N1	1.380(2)	N2-C1-N1	120.0(1)	N5-C1-N1-C2	20.7(3)
C2-O2	1.244(2)	O2-C2-O2	124.1(1)	N2-C1-N1-C2	-163.1(2)
C2-O1	1.278(2)	O2-C2-N1	121.1(1)	N5-C1-N2-N3	-0.0(2)
C2-N1	1.374(2)	O1-C2-N1	114.8(1)	N1-C1-N2-N3	-176.7(2)
C3-N18	1.322(2)	N18-C3-N16	119.9(2)	C1-N2-N3-N4	0.0(2)
C3-N16	1.325(2)	N18-C3-N17	120.8(2)	N2-N3-N4-N5	0.0(2)
C3-N17	1.327(2)	N16-C3-N17	119.3(2)	N2-C1-N5-N4	0.1(2)
C4-N26	1.320(2)	N26-C4-N28	120.1(2)	N1-C1-N5-N4	176.5(2)
C4-N28	1.322(2)	N26-C4-N27	120.4(2)	N3-N4-N5-C1	-0.1(2)
C4-N27	1.325(2)	N28-C4-N27	119.5(2)	C8-C7-O3-C5	173.6(4)
C5-C6	1.416(6)	C6-C5-O3	110.4(3)	C6-C5-O3-C7	-179.7(4)
C5-O3	1.420(4)	C8-C7-O3	111.3(3)	-	-
C7-C8	1.396(5)	C2-N1-C1	127.8(1)	-	-
C7-O3	1.417(4)	C1-N2-N3	104.2(1)	-	-
N2-N3	1.348(2)	N4-N3-N2	109.7(1)	-	-
N3-N4	1.303(2)	N3-N4-N5	109.7(1)	-	-
N4-N5	1.361(2)	C1-N5-N4	103.7(1)	-	-

Od roviny  $\phi_1$  vytvořené vrstvou iontových párů se odchyľují  $\text{CO}_2$  funkční skupiny, jejichž atomy C2, O1 a O2 tvoří rovinu  $\phi_2$ . Dihedrální úhel mezi těmito rovinami byl vypočten programem Platon<sup>63</sup> jako  $\alpha_{\phi_1, \phi_2} = 12.50(17)^\circ$ . Atom kyslíku O2 interaguje vazbou  $vi$  s atomem N26 kationtu guanidinia(1+), který je součástí pásu (obrázek 2.15) „prošívající“ vrstvu iontových párů ve směru osy  $a$ . S kationty  $\text{Hgua}^+$  interagují solvatující molekuly  $\text{Et}_2\text{O}$  vodíkovými vazbami  $ix$  a  $xi$  za vzniku motivu  $R_2^1(6)$ . Dalšími pozorovatelnými motivy jsou například  $R_4^2(8)$ , jež je zprostředkovaný vodíkovými interakcemi  $iv$  a  $vi$  spojující kation  $\text{Hgua}^+$  a anion  $(\text{CN}_4\text{NHCO}_2)^{2-}$ .

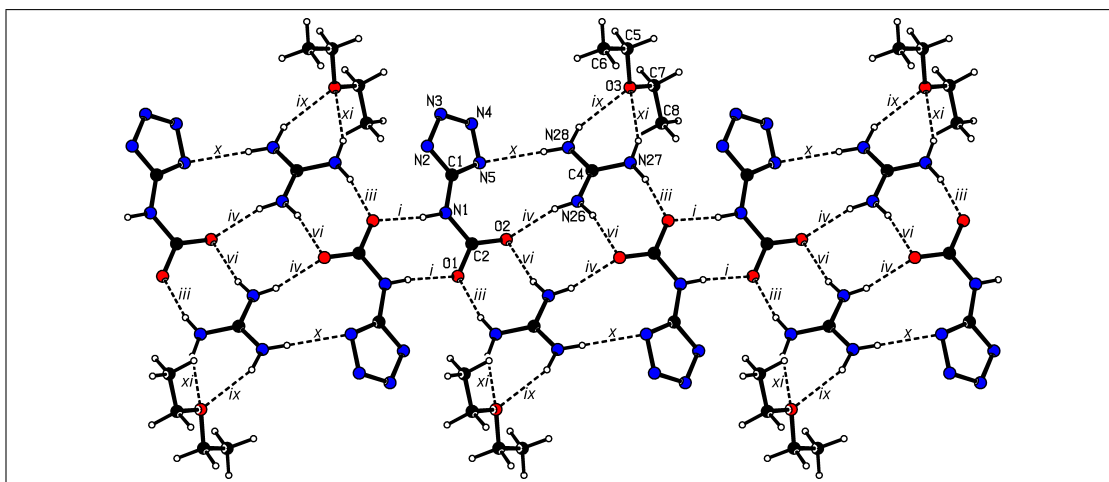
Tab. 2.9 – Vodíkové interakce ve struktuře soli 4

vazba	D-H...A	operace symetrie	H...A [Å]	D...A [Å]	úhel [°]
<i>i</i>	N1-H1...O1	$-x, 1-y, 1-z$	1.89	2.772(2)	174
<i>ii</i>	N17-H17B...O1	$x, y, z$	1.98	2.854(2)	178
<i>iii</i>	N27-H27A...O1	$1-x, 1-y, 1-z$	2.00	2.854(2)	166
<i>iv</i>	N26-H26A...O2	$x, y, z$	2.01	2.808(2)	165
<i>v</i>	N18-H18B...N3	$x, -1+y, z$	2.09	2.959(2)	171
<i>vi</i>	N26-H26B...O2	$1-x, 1-y, 1-z$	2.16	3.020(2)	168
<i>vii</i>	N16-H16A...N4	$x, -1+y, z$	2.16	2.991(2)	162
<i>viii</i>	N18-H18A...N2	$-x, 1-y, 1-z$	2.19	2.977(2)	156
<i>ix</i>	N27-H27B...O3	$x, y, z$	2.20	2.999(2)	153
<i>x</i>	N28-H28B...N5	$x, y, z$	2.21	3.058(2)	178
<i>xi</i>	N28-H28A...O3	$x, y, z$	2.23	3.034(2)	152
<i>xii</i>	N16-H16B...N5	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	2.27	3.079(2)	156
<i>xiii</i>	N17-H17A...N4	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	2.55	3.395(2)	162



Obr. 2.14 – Vrstva vodíkových interakcí mezi aniontem a jedním symetricky nezávislým kationtem ve struktuře soli 4





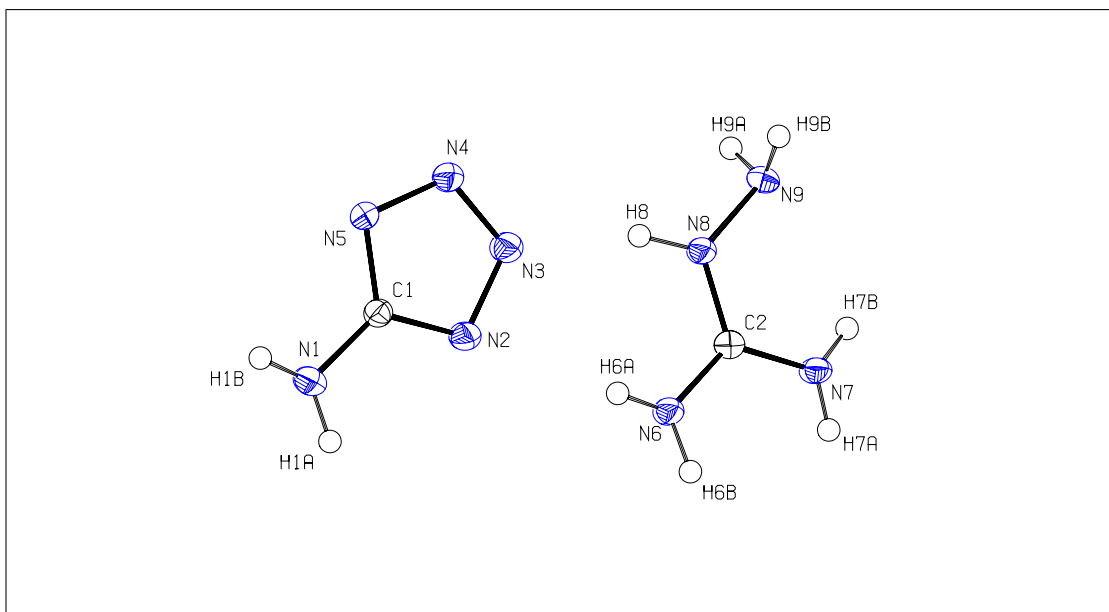
**Obr. 2.15** – Uspořádání vodíkových interakcí mezi vrstvami iontových párů ve struktuře soli **4** (pohled podél osy *c*)

## 2.5.4 Aminoguanidinium 5-aminotetrazolát

Látka **5** krystalizuje ve triklinické krystalové soustavě, v prostorové grupě  $P\bar{1}$  se dvěma vzorčovými jednotkami v elementární buňce. Další parametry řešení struktury **5** jsou k nahlédnutí v tabulce 3.1. Nezávislá část struktury soli **5** je zobrazena na obrázku 2.16. Tabulka 2.10 popisuje jednotlivé vazby mezi atomy, jejich délky *d*, vazebné, torzní úhly a velikosti těchto úhlů.

**Tab. 2.10** – Délky vazeb, vazebné a torzní úhly ve struktuře soli **5**

vazba	<i>d</i> [Å]	úhel	velikost [°]	torzní úhel	velikost [°]
N1-C1	1.365(2)	C1-N2-N3	103.0(1)	C1-N2-N3-N4	0.3(1)
N2-C1	1.339(2)	N4-N3-N2	109.9(1)	N2-N3-N4-N5	-0.3(1)
N2-N3	1.360	N3-N4-N5	109.9(1)	N3-N4-N5-C1	0.2(1)
N3-N4	1.296(2)	C1-N5-N4	103.9(1)	N4-N5-C1-N2	0.0(1)
N4-N5	1.360	N5-C1-N2	112.3(1)	N4-N5-C1-N1	-176.8(1)
N5-C1	1.339(2)	N5-C1-N1	124.1(1)	N3-N2-C1-N5	-0.2(1)
N6-C2	1.332(2)	N2-C1-N1	123.6(1)	N3-N2-C1-N1	176.6(1)
N7-C2	1.319(2)	N7-C2-N6	120.8(1)	N9-N8-C2-N7	3.4(2)
N8-C2	1.332(2)	N7-C2-N8	120.9(1)	N9-N8-C2-N6	-176.9(1)
N8-N9	1.410(1)	N6-C2-N8	118.3(1)	-	-
-	-	C2-N8-N9	119.0(1)	-	-

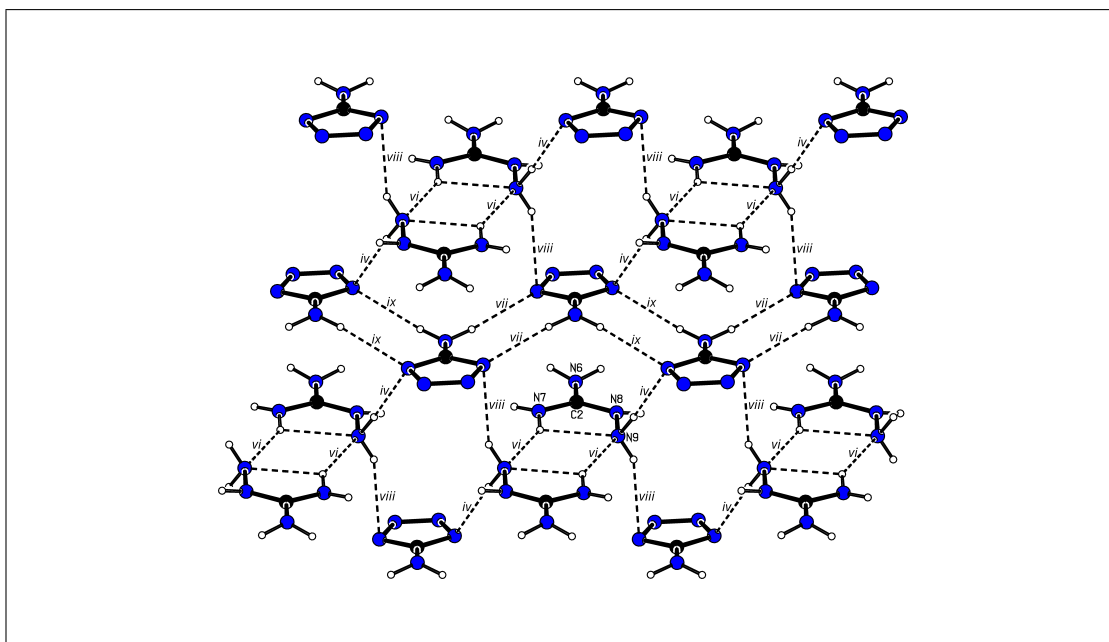


**Obr. 2.16** – Symetricky nezávislá část struktury soli **5**. Pro zobrazení teplotních elipsoidů byla využita úroveň pravděpodobnosti 50%.

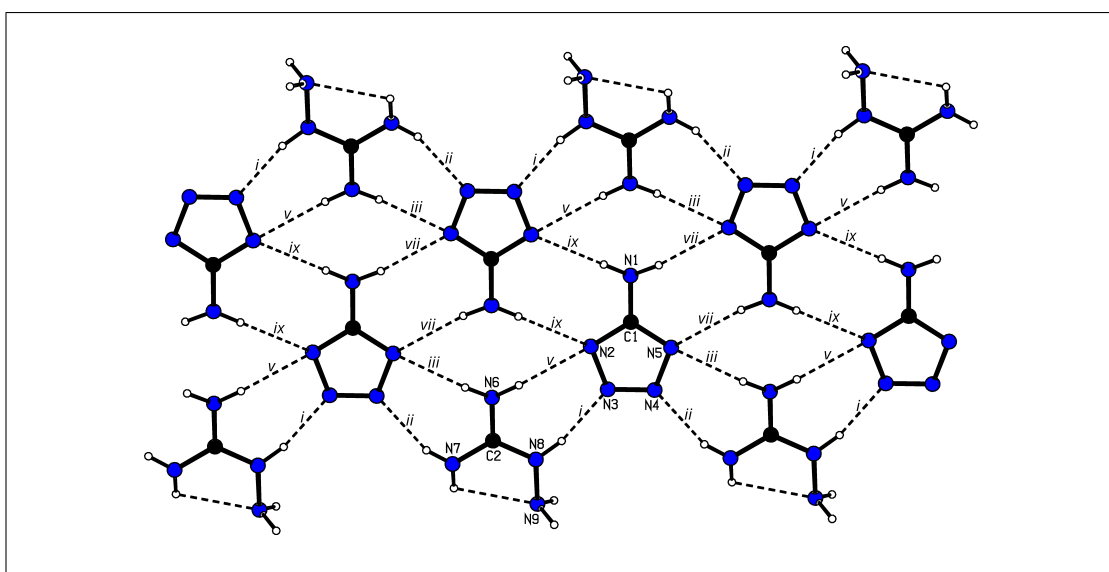
V tabulce 2.11 popsané vodíkové interakce pozorované ve struktuře **5**, utvářejí strukturu krystalu, zobrazenou na obrázcích 2.17 a 2.18. Atomy N6 a N8 kationtu Hamgua<sup>+</sup> poskytují atomy vodíku aniontu ATZ<sup>-</sup> a tyto vodíkové interakce (*i*, *v*) tvoří kruhový strukturní motiv  $R_2^2(7)$ . Tyto kruhy jsou propojeny zbylými interakcemi tvořící dvourozměrné vrstvy, které interagují v kolmém směru vodíkovými vazbami *viii* donovanými amino-skupinami kationtu Hamgua<sup>+</sup> a tvoří tak kruhový motiv  $R_2^2(10)$ . V rámci jedné vrstvy tvoří obě vodíkové interakce *vii* a *ix* mezi sousedními ATZ<sup>-</sup> ionty strukturní motiv  $R_2^2(8)$ . Dalším opakujícím se kruhovým strukturním motivem je  $R_2^2(14)$ , který je tvořen vazbami *iv* a *viii*, který propojuje vrstvy pásů iontových párů podél osy *b* (obrázek 2.18). Konformace kationtu Hamgua<sup>+</sup> je stabilizována potenciální intramolekulární vodíkovou interakcí N7-H8B $\cdots$ N9 s délkou  $d(\text{H}\cdots\text{A}) = 2.36 \text{ \AA}$  a  $d(\text{D}\cdots\text{A}) = 2.697(2) \text{ \AA}$ .

**Tab. 2.11** – Vodíkové interakce ve struktuře soli **5**

vazba	D-H $\cdots$ A	operace symetrie	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	úhel [ $^\circ$ ]
<i>i</i>	N8-H8 $\cdots$ N3	$x, y, z$	2.10	2.908(2)	151
<i>ii</i>	N7-H7A $\cdots$ N4	$x, -1 + y, z$	2.17	2.950(2)	158
<i>iii</i>	N6-H6B $\cdots$ N5	$x, -1 + y, z$	2.20	2.036(2)	154
<i>iv</i>	N9-H9B $\cdots$ N2	$1 + x, y, z$	2.21	3.136(2)	176
<i>v</i>	N6-H6A $\cdots$ N2	$x, y, z$	2.26	3.106(2)	155
<i>vi</i>	N7-H7B $\cdots$ N9	$2 - x, -y, -z$	2.33	3.116(2)	150
<i>vii</i>	N1-H1B $\cdots$ N5	$-x, 2 - y, 1 - z$	2.47	3.371(2)	172
<i>viii</i>	N9-H9A $\cdots$ N5	$-x, 1 - y, 1 - z$	2.47	3.219(2)	150
<i>ix</i>	N1-H1A $\cdots$ N2	$-x, 1 - y, 1 - z$	2.49	3.368(2)	175



Obr. 2.17 – Uspořádání iontů soli **5** (pohled ve směru osy *a*)



Obr. 2.18 – Uspořádání stavebních jednotek soli **5** (pohled ve směru osy *c*)

Kromě intermolekulárních vodíkových interakcí N-H...N je možné ve krystalické struktuře **5** pozorovat také  $\pi$ - $\pi$  interakce mezi sousedními vrstvami, kde dochází k interakci  $\text{ATZ}^-$  a  $\text{Hamgua}^+$  iontů (operace symetrie  $1-x, 1-y, 1-z$ ). Příslušné vzdálenosti atomů uhlíku  $C1$  a  $C2'$  obou iontů je  $d(C1 \cdots C2') = 3.2871(16)$  Å a vzdálenost středu aminotetrazolátového kruhu od atomu uhlíku  $C2'$  je  $d(c_g \cdots C2') = 3.5711(13)$  Å. Potenciální kontakt je možný i mezi  $\text{Hamgua}^+$  ionty spřaženými inverzí (operace symetrie  $1-x, -y, -z$ ) se vzdáleností atomů  $C2$  a  $C2'$ ,  $d(C2 \cdots C2') = 3.4150(16)$  Å.

# 3. Experimentální postupy

V této experimentální části je uveden postup přípravy solí 5-aminotetrazolu a dále rovněž metody jejich charakterizace: práškové rtg. difrakce, infračervené a Ramanovy spektroskopie a nukleární magnetické rezonance. Seznam chemikálií a analytických metod použitých v experimentech je uveden v dodatku bakalářské práce.

## 3.1 Příprava solí 5-aminotetrazolu

K přípravě solí **3** a **5** byla využita rozpouštědla MeOH a EtOH, která byla předem absolutizována. V experimentu I a II byl použit absolutní lahvový ethanol firmy Lach-ner. Suchý diethylether byl odebírán sušený ze sušičky rozpouštědel (experimenty I, II, V).

### 3.1.1 Sůl 1

Směs fenolu (25.0 g), dikyanodiamidu (8.0 g; 95 mmol) a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (12.0 g; 224 mmol) byla míchána ve 250 ml baňce po dobu 12 hodin při  $120^\circ\text{C}$  v olejové lázni. Po 12 hodinách byla směs přemístěna do dělicí nálevky ke 100 ml vody a obsah nálevky byl třikrát extrahován 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . V dalším kroku bylo připraveno přibližně 70 ml 20% roztoku modré skalice v kádince, do které bylo přidáváno 40 ml 25% roztoku amoniaku. Vzniklý roztok byl přiléván k oddělené vodné fázi zbavené fenolu až do té doby, kdy se přestala tvořit růžová sraženina síranu bis(biguanid) měďnatého. Síran bis(biguanid) měďnatý byl odfiltrován na Büchnerově nálevce, sraženina byla promyta studenou vodou a vysušena v evakuovaném exsikátoru nad KOH přes noc. Filtrační koláč byl rozpuštěn ve 100 ml 10% kyseliny sírové a vzniklý modrý roztok byl ochlazen na  $4^\circ\text{C}$ . Při nízké teplotě se na dně vyloučily bílé krystaly sloučeniny **1**, které byly odsáty na fritě a vysušeny v evakuovaném exsikátoru nad KOH. Krystaly byly dále rozpuštěny ve 100 ml 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , roztok byl přefiltrován přes skládaný filtr do 250 ml kulaté baňky a na odparce odpařen přibližně polovinu objemu. Zbylý obsah baňky byl vložen do lednice ke krystalizaci. Krystalizací byla získána bezbarvá krystalická látka ( $m_k = 1.32$  g). Krystalky byly odsáty na fritě, vysušeny v exsikátoru nad KOH. Z odfiltrovaného roztoku byl vysrážen produkt **1**-dihydrát přidavkem přibližně 50 ml EtOH,  $m = 3.07$  g. 38%.

### Charakterizace soli 1

- **IR** (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3470(vs), 3073(vs), 2041(vw), 1705(s), 1677(s), 1545(w), 1451(w), 1191(s), 1108(s), 1066(s), 981(w), 950(w), 860(w), 810(w), 641(s), 606(w), 571(w), 486(w), 447(w).

### 3.1.2 Sůl 2

Navážka dihydrátu **1** (235 mg; 1 mmol) byla rozpuštěna v 15 ml vody ve 100 ml baňce. V 50 ml baňce byla v 15 ml vody rozpuštěna navážka oktahydrátu hydroxidu barnatého (316 mg; 1 mmol). Pomocí injekční stříkačky byl vodný roztok hydroxidu barnatého převeden do 100 ml baňky k roztoku síranu biguanidu. Pro převedení veškerého oktahydrátu hydroxidu barnatého byla baňka dvakrát promyta 5 ml vody. Směs byla míchána 30 min, poté za míchání přefiltrována přes hladký filtr do 100 ml baňky k navážce monohydrátu 5-aminotetrazolu (103 mg; 1 mmol). Tato směs byla míchána přibližně 12 hodin. Směs byla přefiltrována přes skládaný filtr, odpařena na vakuové odparce a sušena v exsikátoru nad KOH. Odparek byl poté rozpouštěn v přibližně 100 ml horkého acetonitrilu. Tento roztok byl přefiltrován do Erlenmeyerovy baňky je krystalizaci. Výsledkem této krystalizace byly drobné bílé jehličky o hmotnosti  $m = 27$  mg, výtěžek 26%.

#### Charakterizace soli **2** (186.21)

- **Raman**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1504(w), 1213(s), 1118(w), 1065(w) 1012(w), 911(s), 756(w), 571(w), 442(w), 118(vs).
- **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3450(vs), 3418(vs), 3372(vs), 3316(s), 3116(vs), 1635(vs), 1539(s), 1507(vs), 1213(w), 1147(w), 1118(w), 1065(w), 1011(w), 911(w), 746(w), 721(w), 617(w), 571(w). 507(w), 441(w).
- $^1\text{H NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO)  $\delta$ : 7.00 (br s, 9H), 4.38 (br s, 2H).
- $^{13}\text{C NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO)  $\delta$ : 164.09 (s), 159.80 (s).

### 3.1.3 Sůl 3

I. Navážka oktahydrátu hydroxidu barnatého (335 mg; 1 mmol) byla rozpuštěna ve 25 ml vody. Tento roztok byl přefiltrován přes hladký filtr do kulaté baňky vypláchnuté dusíkem k navážce uhličitánu guanidinia (90 mg; 0.5 mmol) rozpuštěné v této baňce v 10 ml vody. Vzniklá bílá sraženina byla míchána 30 minut. Tato reakční směs byla přefiltrována přes skládaný filtr, rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce a odparek rozpuštěn ve 30 ml MeOH. Tento roztok byl přefiltrován přes teflonový filtr do 100 ml kulaté baňky s navážkou monohydrátu 5-aminotetrazolu (104 mg; 1 mmol). Směs byla míchána 12 hodin při teplotě 50°C. Rozpouštědlo bylo poté odpařeno na vakuové odparce a odparek byl umístěn do evakuovaného exsikátoru s náplní KOH. Olejovitý odparek byl rozpuštěn v 10 ml absolutizovaného EtOH, přefiltrován přes teflonový filtr do Schlenkovy baňky vypláchnuté dusíkem a převrstven 30 ml Et<sub>2</sub>O. Z krystalizace se vyloučil jediný krystalek **3** · Et<sub>2</sub>O.

- II. Navážka uhličitanu guanidinia (225 mg; 1.25 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2,5 mmol) byla rozpuštěna v 10 ml absolutizovaného MeOH v 50 ml kulaté baňce vypláchnuté dusíkem. Reakční směs byla míchána a zahřívána na olejové lázni při teplotě 50°C po dobu 12 hodin. Poté byl roztok přefiltrován přes teflonový filtr do 100 ml válcovité Schlenkovy baňky vypláchnuté dusíkem a převrstven 30 ml suchého Et<sub>2</sub>O. Z krystalizace nebyl získán produkt.
- III. Do 100 ml kulaté baňky vypláchnuté dusíkem byla vpravena navážka uhličitanu guanidinia (225 mg; 1.25 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2,5 mmol). Obsah baňky byl rozpuštěn ve 25 ml absolutizovaného methanolu a směs byla zahřívána na 50°C po dobu 12 hodin. Po rozpuštění pevné směsi byl roztok přefiltrován přes teflonový filtr do kádinky. Produkt **3** byl ponechán volně krystalizovat ze směsi MeOH:Et<sub>2</sub>O 1:1 v exsikátoru nad KOH. Vyloučila se světle žlutá sraženina o hmotnosti  $m = 247$  mg, 90%.
- IV. Do 50 ml kulaté baňky vypláchnuté dusíkem byla vpravena navážka uhličitanu guanidinia (225 mg; 1.25 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2.5 mmol). Obsah baňky byl rozpuštěn v 10 ml absolutizovaného methanolu a směs byla zahřívána na 50°C 12 hod. Po rozpuštění pevných podílů byl roztok přefiltrován přes teflonový filtr do kádinky s 30 ml Et<sub>2</sub>O. Kádinka byla umístěna do exsikátoru s hydroxidem sodným ke krystalizaci ze směsi MeOH:Et<sub>2</sub>O v poměru 1:3. Krystalizace poskytla žlutou sraženinu o hmotnosti  $m = 193$  mg. Procentuální výtěžek byl 75%.
- V. Navážka Uhličitanu guanidinia (225 mg; 1.25 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2.5 mmol) byla rozpuštěna v 50 ml baňce vypláchnuté dusíkem v 10 ml absolutizovaného methanolu. Tato směs byla zahřívána po dobu 12 hodin v baňce ponořené v olejové lázni při teplotě 50°C. Po ukončení zahřívání bylo veškeré rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce a odparek byl rozpuštěn v 5 ml absolutního EtOH. Směs byla injekční stříkačkou převedena do válcovité Schlenkovy baňky vypláchnuté dusíkem a opatrně převrstvena 15 ml Et<sub>2</sub>O. Ze stěn Schlenkovy baňky byly izolovány bílé krystalky produktu **3**. Výtěžek krystalizace difuzí ze směsi EtOH:Et<sub>2</sub>O v poměru 1:3 byl 175 mg, 76%.

### Charakterizace soli 3 (144.16)

- **Raman**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1445(vw), 1201(s), 1137(sh), 1124(w), 1076(s), 1005(vs), 848(vw), 734(s), 560(vw), 527(vw), 464(w), 395(w), 341(w), 164(vs), 141(vs), 120(vs), 100(vs).
- **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3428(vs), 3334(s), 3194(s), 1669(vs), 1565(w), 1521(s), 1449(w), 1209(w), 1137(w), 1107(w), 1003(w), 827(w), 526(w).
- $^1\text{H}$  NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO)  $\delta$ : 7.49 (br s, 6H), 4.59 (br s, 2H).
- $^{13}\text{C}$  NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO)  $\delta$ : 163.96 (s), 158.07 (s).

### 3.1.4 Sůl 5

I. Navážka oktahydrátu hydroxidu barnatého (310 mg; 1 mmol) byla rozpuštěna v 50 ml vody a roztok byl přefiltrován přes hladký filtr do 250 ml baňky vypláchnuté dusíkem k navážce hydrogenuhlčitanu aminoguanidinia (681 mg; 0.5 mmol), která se z důvodu špatné rozpustnosti této soli ve vodě, zcela nerozpustila ve 30 ml vody. Vzniklá sraženina byla míchána 30 min a poté byla přefiltrována přes skládaný filtr rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn ve 30 ml MeOH a přes teflonový filtr byl tento roztok přefiltrován k navážce monohydrátu 5-aminotetrazolu (545 mg; 0.5 mmol). Reakční směs byla zahřívána po dobu 12 hodin na 50°C. Poté byla směs odpařena na vakuové odparce a odparek byl vysušen v evakuovaném exsikátoru nad KOH.

Polovina pevného obsahu baňky byla převedena do nové 100 ml kulaté baňky (vypláchnuté dusíkem), rozpuštěna v 50 ml horkého MeOH a za horka přefiltrována do 100 ml Erlenmeyerovy baňky. Roztok byl ponechán krystalizovat. Z původní 100 ml baňky bylo odváženo přibližně 20 mg produktu. Toto množství bylo rozpuštěno v 5 ml absolutizovaného methanolu, roztok byl převeden do zkumavky a převrstven 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Krystaly z krystalizace difúzí MeOH: $\text{Et}_2\text{O}$  se nevyloučily. Zbylý odparek byl rozpuštěn ve 20 ml absolutizovaného EtOH, přefiltrován přes teflonový filtr do Schlenkovy baňky vypláchnuté dusíkem a převrstven 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Z takto nasazené krystalizace se krystaly nevyloučily.

II. Navážka hydrogenuhlčitanu aminoguanidinia (340 mg; 2.5 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2.5 mmol) byla rozpuštěna ve 30 ml absolutizovaného MeOH ve 100 ml kulaté baňce vypláchnuté  $\text{N}_2$ . Obsah baňky byl míchán a zahříván na olejové lázni při teplotě 50°C po dobu 12 hodin. Poté byla reakční směs přefiltrována přes teflonový filtr do 100 ml válcovité Schlenkovy baňky vypláchnuté dusíkem a převrstvena 60 ml suchého  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ze Schlenkovy baňky bylo izolováno 36 mg růžové sraženiny, 14%.

III. Do 100 ml kulaté baňky vypláchnuté dusíkem byla vpravena navážka hyd-

roguhličitanu aminoguanidinia (340 mg; 2.5 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2.5 mmol). Obsah baňky (vypláchnuté dusíkem) byl rozpuštěn ve 25 ml absolutizovaného methanolu a směs byla zahřívána na 50°C po dobu 12h do druhého dne. Po rozpuštění pevné směsi byl roztok přefiltrován přes teflonový filtr do kádinky. Produkt **5** byl ponechán volně krystalizovat ze směsi MeOH : Et<sub>2</sub>O v poměru 1:1 v exsikátoru nad KOH. V kádince se vyloučil světle oranžový produkt, sraženina o hmotnosti  $m = 324$  mg. Procentuální výtěžek byl 95%.

- IV. Do 100 ml kulaté baňky vypláchnuté dusíkem byla vpravena navážka hydrogenuhličitanu aminoguanidinia (340 mg; 2.5 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2.5 mmol). Obsah baňky byl rozpuštěn ve 30 ml absolutizovaného methanolu a směs byla zahřívána na 50°C po dobu 12 hodin. Po rozpuštění pevných podílů byl roztok přefiltrován přes teflonový filtr do kádinky s 90 ml Et<sub>2</sub>O. Kádinka byla umístěna do exsikátoru s hydroxidem sodným ke krystalizaci ze směsi MeOH : Et<sub>2</sub>O v poměru 1:3. Vyloučila se oranžová sraženina o hmotnosti  $m = 257$  mg, 99%
- V. Navážka hydrogenuhličitanu aminoguanidinia (340 mg; 2.5 mmol) a monohydrátu 5-aminotetrazolu (258 mg; 2.5 mmol) byla rozpuštěna 100 ml baňce vypláchnuté dusíkem ve 30 ml absolutizovaného methanolu. Tato směs byla zahřívána 12 hodin v baňce ponořené v olejové lázni při teplotě 50°C. Po ukončení zahřívání bylo veškeré rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce a odparek byl rozpuštěn v 15 ml absolutního EtOH. Směs byla injekční stříkačkou převedena do válcovité Schlenkovy baňky vypláchnuté dusíkem a opatrně převrstvena 45 ml Et<sub>2</sub>O. Byly izolovány světle oranžové krystalky. Výtěžek krystalizace difuzí ze směsi EtOH : Et<sub>2</sub>O v poměru 1:3 byl 249 mg, 73%.

### Charakterizace soli **5** (159.18)

- **Raman**  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1667(w), 1617(vw), 1524(s), 1429(w), 1241(vs), 1223(sh), 1137(w), 1087(vw), 1051(vs), 1001(w), 972(w), 746(s), 634(w), 521(s), 491(vw), 423(w), 332(vw), 167(s), 116(s).
- **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3447(sh), 3398(vs), 3330(s), 3208(s), 2886(sh), 1695(vs), 1615(s), 1521(s), 1435(w), 1244(w), 1138(w), 1107(w), 979(w), 952(w), 758(w), 705(w), 524(w).
- <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO)  $\delta$ : 7.70 (br s, 7H), 4.56 (br s, 2H).
- <sup>13</sup>C NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO)  $\delta$ : 163.85 (s), 158.89 (s).



## 3.2 Analytické metody

### 3.2.1 Vibrační spektroskopie

Infračervená spektra byla naměřena pomocí techniky difuzního odrazu (DRIFTS) homogenizované s KBr (látka **1**) nebo technikou zeslabeného úplného odrazu (ATR) s diamantovým krystalem (látky **2**, **3** a **5**) na spektrometru Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50 FTIR s KBr děličem paprsků v rozsahu vlnočtů  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Získaná data byla zpracována programem Thermo Nicolet Omnic verze 9.2.<sup>64</sup>

Ramanova spektra krystalických vzorků látek **2**, **3** a **5** byla získána měřením na jednotlivých krystalech pomocí Thermo Scientific DXR Ramanova spektrometru opatřeného mikroskopem Olympus (objektiv s desetinásobným zvětšením) v rozsahu vlnočtů  $50 - 3410 \text{ cm}^{-1}$  (rozlišení  $6 \text{ cm}^{-1}$ , vlnová délka diodového laseru  $780 \text{ nm}$ , výkon  $10 \text{ mW}$ ). Spektrometr byl kalibrován standardním poloautomatickým softwarově řízeným procesem za použití neonových emisních čar (kalibrace vlnové délky), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a pomocí standardizovaného zdroje bílého světla. Získaná data byla zpracována pomocí softwaru Omnic for Dispersive Raman verze 8.2.<sup>65</sup>

### 3.2.2 Nukleární magnetická rezonance

Spektra  $^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR pro látky **2**, **3** a **5** byla měřena na spektrometru Bruker AVANCE NEO Ascend 400 při rezonančních frekvencích  $^1\text{H}$ :  $400.13 \text{ MHz}$  a  $^{13}\text{C}$ :  $100.62 \text{ MHz}$ . Chemické posuny signálů  $^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR spekter jsou uvedeny relativně vůči chemickému posunu tetramethylsilanu, který byl použit jako interní standard. Všechna spektra byla měřena v  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  při teplotě  $25.0^\circ\text{C}$ .

### 3.2.3 Prášková difrakce

Práškové rtg. difraktogramy byly získány za laboratorní teploty pomocí difraktometru Philips X'pert PRO MPD s Bragg-Brentanovou geometrií použitím  $\text{CuK}_\alpha$  záření ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) v  $2\theta$  rozsahu  $5 - 80^\circ$  s krokem  $0,013^\circ$ . Difraktogramy solí **3** a **5** byly měřeny v inertní atmosféře na platinovém plíšku (ve vysokoteplotní cele Anton Paar HTK16N v proudu dusíku). Data byla vyhodnocena programem X'Pert HighScore.<sup>66</sup>

### 3.2.4 Difrakce rtg. záření na monokrystalu

Měření bylo provedeno na difraktometru Bruker D8 VENTURE Kappa Duo osazeném detektorem PHOTON 100 (**3**, **3**· $\text{Et}_2\text{O}$ , **5**) nebo na difraktometru Nonius Kappa CCD (**4**). Oba difraktometry byly vybaveny chladiči Oxford Cryostreams. Difrakční data ( $\pm h, \pm k, \pm l, 2\theta \leq 55^\circ$ ) byla shromážděna při  $120(2) \text{ K}$  (**3**, **3**· $\text{Et}_2\text{O}$ ,

**5**) nebo 150(2) K (**4**) s použitím  $\text{MoK}_\alpha$  záření ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Získaná data byla korigována na absorpci záření pomocí metody multi-scan a redukována pomocí softwaru difraktometru (Bruker SADABS<sup>67</sup> a SAINT<sup>68</sup>).

Struktury byly vyřešeny pomocí přímých metod (SHEXT-2018<sup>69</sup>) a poté upřesněny metodou nejmenších čtverců založených na  $F^2$  (SHELXL-2019<sup>70</sup>). Všechny nevodíkové atomy byly upřesněny anizotropicky. Atomy vodíků NH a  $\text{NH}_2$  skupin byly nalezeny na mapách rozdílové elektronové hustoty. Atomy vodíku  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupin molekul etheru solvatujících struktury **3** ·  $\text{Et}_2\text{O}$  a **3** byly umístěny do teoretických poloh. Atomy vodíku byly upřesňovány s izotropními teplotními faktory  $U_{\text{iso}}(\text{H})$  rovnými 1.2 nebo 1.5 násobku  $U_{\text{eq}}$  jejich vazebných partnerů. U necentrosymetrických struktur **3** a **3** ·  $\text{Et}_2\text{O}$  nebylo možné spolehlivě určit absolutní konfiguraci, jelikož obsahují pouze lehké atomy s relativně malým příspěvkem k anomálnímu rozptylu. Geometrické výpočty a grafické reprezentace krystalografických dat byly provedeny pomocí programu Platon.<sup>63</sup> Hodnoty vztahující se k atomům v upřesňovaných pozicích jsou uvedeny zaokrouhlené s ohledem na své směrodatné odchylky a ty byly zaokrouhleny na jedno místo.

**Tab. 3.1** – Krystalografická data a řešení struktury solí **3**, **3** · Et<sub>2</sub>O, **4** a **5**

	<b>3</b>	<b>3</b> · Et <sub>2</sub> O	<b>4</b>	<b>5</b>
sum. vzorec	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> N <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>9</sub>
kryst. soustava	monokl.	tetragon.	monokl.	trikl.
prostor. grupa	<i>P c</i>	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> – 1
mol. hmotnost [g · mol <sup>-1</sup> ]	144.16	218.28	321.37	159.18
<i>Z</i>	2	8	4	2
<i>T</i> [K]	120(2)	120(2)	150(2)	120(2)
<i>a</i> [Å]	3.5743(2)	7.6505(1)	10.0086(4)	6.2698(4)
<i>b</i> [Å]	9.1921(4)	7.6505(1)	12.0591(4)	7.6882(5)
<i>c</i> [Å]	9.4891(5)	40.0546(12)	14.3220(5)	7.9419(5)
$\alpha$ [°]	-	-	-	112.267(2)
$\beta$ [°]	94.378(2)	-	101.127	93.067(2)
$\gamma$ [°]	-	-	-	91.226(2)
<i>V</i> <sup>3</sup> [Å <sup>3</sup> ]	310.86(3)	2344.40(9)	1695.08(11)	353.41(4)
<i>F</i> (000)	152	944	688	168
$\rho$ [g · cm <sup>3</sup> ]	1.540	1.237	1.259	1.496
$\mu$ ( <i>MoK</i> $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.119	0.092	0.099	0.116
$\theta$ (min.) [°]	2.216	2.034	2.226	2.778
$\theta$ (max.) [°]	27.477	27.479	27.484	28.286
$\Delta\rho_{min}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	-0.167	-0.238	-0.443	-0.352
$\Delta\rho_{max}$ [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.154	0.422	0.695	0.336
<i>R</i> , <i>wR</i> <sup>1</sup> (pozorované) [%]	2.26, 5.93	4.99, 13.23	5.02, 12.69	3.91, 10.29
<i>R</i> , <i>wR</i> <sup>1</sup> (všechna data) [%]	2.26, 5.93	5.09, 13.29	6.33, 13.68	3.98, 10.34
<i>R</i> <sub>int</sub> <sup>2</sup> [%]	2.55	2.67	2.43	2.56
<i>w</i> <sub>1</sub> <sup>5</sup>	0.0310	0.0530	0.060	0.0461
<i>w</i> <sub>2</sub> <sup>5</sup>	0.0472	1.1497	1.1693	0.2219
vel. krystalu (min.) [mm]	0.097	0.210	0.303	0.075
vel. krystalu (střed.) [mm]	0.101	0.292	0.369	0.099
vel. krystalu (max.) [mm]	0.147	0.405	0.606	0.168
celkový počet difrakcí	12610	21828	21392	20323
poč. nezáv. difrakcí	1429	2682	3880	1614
poč. pozor. difrakcí <sup>3</sup>	1425	2627	3128	1571
poč. parametrů	91	138	199	100
kvalita fitování <sup>4</sup>	1.176	1.186	1.040	1.068

$$^1 R(F) = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|; wR(F^2) = [\sum (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$^2 R_{int} = \sum |F_0^2 - F_{0,mean}^2| / \sum F_0^2$$

$$^3 I > 2\sigma(I)$$

$$^4 S = [\sum (w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (N_{diffns} - N_{par}))]^{\frac{1}{2}}$$

$$^5 w = 1/[s^2(F_0^2) + (w_1P)^2 + w_2P], \text{ kde } P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$$

# Závěr

Předkládaná bakalářská práce se zaměřila na přípravu solí 5-aminotetrazolu s vybranými organickými dusíkatými bázemi. Tyto soli potenciálně představují velmi zajímavé materiály, u kterých k celkovým nelineárním optickým vlastnostem přispívají jak kationty, tak anionty.

Podářilo se optimalizovat přípravu a detailně popsat krystalovou strukturu již známých solí guanidinium 5-aminotetrazolátu (**3**) a aminoguanidinium 5-aminotetrazolátu (**5**).

Dále byla optimalizována příprava soli biguanidinium 5-aminotetrazolát (**2**), jejíž struktura a vlastnosti byly již dříve publikovány. Krystalizace z roztoků soli **3** poskytla struktury dvou dalších krystalických fází: guanidinium aminotetrazolát-diethyletherátu (**3**·Et<sub>2</sub>O) a soli guanidinu s N-(tetrazol-5-yl) karbamovou kyselinou (**4**), které ale vykrystalizovaly jen ve velmi malém množství a nebylo proto možné je plně charakterizovat.

V bakalářské práci byla především věnována pozornost nalezení ideálních podmínek pro preparaci sloučenin **3** a **5** a jejich další charakterizaci, ke které bylo využito dostupných metod vibrační spektroskopie, nukleární magnetické rezonance a práškové rentgenové difrakce.

Práce položila základy pro navazující výzkum nelineárních optických vlastností solí 5-aminotetrazolu, ke kterému je nezbytné získat větší množství produktů. Pro další přípravu nových solí 5-aminotetrazolu s jinými organickými dusíkatými bázemi bude využit postup optimalizovaný v rámci této práce.

# Seznam použité literatury

- [1] P. Atkins and J. Paula, *Atkins' physical chemistry*. Oxford University Press, 2008.
- [2] R. W. Boyd, “Chapter 1 - the nonlinear optical susceptibility,” in *Nonlinear Optics* (R. W. Boyd, ed.), pp. 1–67, Burlington: Academic Press, 2008.
- [3] E. Garmire, “Nonlinear optics in daily life,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 30532–30544, Dec 2013.
- [4] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications, 1989.
- [5] B. Chmielak, M. Waldow, C. Matheisen, C. Ripperda, J. Bolten, T. Wahlbrink, M. Nagel, F. Merget, and H. Kurz, “Pockels effect based fully integrated, strained silicon electro-optic modulator,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 18, pp. 17212–17219, 2011.
- [6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 118–119, Aug 1961.
- [7] R. Williams, W. R. Zipfel, and W. W. Webb, “Interpreting second-harmonic generation images of collagen i fibrils,” *Biophysical Journal*, vol. 88, pp. 1377–1386, 2005.
- [8] P. J. Campagnola and L. M. Loew, “Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms,” *Nature Biotechnology*, vol. 21, pp. 1356–1360, 2003.
- [9] V. Nucciotti, C. Stringari, L. Sacconi, F. Vanzi, L. Fusi, M. Linari, G. Piazzesi, V. Lombardi, and F. S. Pavone, “Probing myosin structural conformation in vivo by second-harmonic generation microscopy,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 17, pp. 7763–7768, 2010.
- [10] I. Matulková, I. Němec, and P. Němec, “Materiály pro generování druhé harmonické frekvence,” *Československý časopis pro fyziku*, vol. 61, no. 2, pp. 76–84, 2011.
- [11] R. Cong, Y. Wang, L. Kang, Z. Zhou, Z. Lin, and T. Yang, “An outstanding second-harmonic generation material BiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F: exploiting the electron-withdrawing ability of fluorine,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 2, pp. 170–176, 2015.
- [12] J. Brandmüller, “An extension of the neumann-minnigerode-curie principle,” *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 12, no. 1, Part B, pp. 97–100, 1986.

- [13] P. Becker, "Borate materials in nonlinear optics," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 13, pp. 979–992, 1998.
- [14] Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang, and S. Pan, "Cation-tuned synthesis of fluoro-oxoborates: Towards optimal deep-ultraviolet nonlinear optical materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 8, pp. 2150–2154, 2018.
- [15] Z. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang, and S. Pan, "Polar fluoro-oxoborate,  $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ : A promising material for ionic conduction and nonlinear optics," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 22, pp. 6577–6581, 2018.
- [16] S. Debrus, H. Ratajczak, J. Venturini, N. Pinçon, J. Baran, J. Barycki, T. Glowiak, and A. Pietraszko, "Novel nonlinear optical crystals of non-centrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules," *Synthetic Metals*, vol. 127, no. 1, pp. 99–104, 2002.
- [17] M. O. Senge, M. Fazekas, A. Notaras, E.G., W. J. Blau, M. Zawadzka, B. Locos, O., and E. M. Ni Mhuircheartaigh, "Nonlinear optical properties of porphyrins," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 19, pp. 2737–2774, 2007.
- [18] P. Krawczyk, "Dft study of linear and nonlinear optical properties of donor-acceptor substituted stilbenes, azobenzenes and benzilideneanilines," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 16, no. 22, p. 659–668, 2010.
- [19] I. Matulková, I. Němec, I. Císařová, P. Němec, and Z. Mička, "Inorganic salts of biguanide – searching for new materials for second harmonic generation," *Journal of Molecular Structure*, vol. 886, no. 1, pp. 103–120, 2008.
- [20] M. Kloda, I. Matulková, I. Císařová, P. Becker, L. Bohatý, P. Němec, R. Gyepes, and I. Němec, "Cocrystals of 2-aminopyrimidine with boric acid—crystal engineering of a novel nonlinear optically (NLO) active crystal," *Crystals*, vol. 9, no. 8, 2019.
- [21] X.-L. Cao, Y. Liu, G.-L. Li, Z.-X. Lu, S. Li, Z.-M. Cao, and Y.-G. Huang, "A 3d supramolecular framework assembled via  $\pi \cdots \pi$  interactions and  $\text{CH} \cdots \text{Cl}$  hydrogen-bonds with second-harmonic generation response," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1244, p. 130958, 2021.
- [22] H. Fujihisa, K. Honda, S. Obata, H. Yamawaki, S. Takeya, Y. Gotoh, and T. Matsunaga, "Crystal structure of anhydrous 5-aminotetrazole and its high-pressure behavior," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 13, pp. 99–102, 2011.
- [23] R. Henry, "New compounds. salts of 5-aminotetrazole," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, no. 24, pp. 6303–6303, 1952.

- [24] K. Britts and I. L. Karle, "The crystal and molecular structure of 5-aminotetrazole monohydrate," *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 2, pp. 308–312, 1967.
- [25] J. H. Bryden, "The unit-cell dimensions and space groups of some tetrazole compounds," *Acta Crystallographica*, vol. 6, pp. 669–670, Jul 1953.
- [26] J. Thiele, "Ueber nitro- und amidoguanidin," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 270, no. 1-2, pp. 1–63, 1892.
- [27] A. Hantzsch and A. Vagt, "Ueber das sogenannte diazoguanidin," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 314, no. 3, pp. 339–369, 1901.
- [28] M. von Denffer, T. M. Klapötke, and C. Miró Sabaté, "Hydrates of 5-amino-1h-tetrazolium halogenide salts – starting materials for the synthesis of energetic compounds," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 634, no. 14, pp. 2575–2582, 2008.
- [29] G.-H. Tao, Y. Guo, Y.-H. Joo, B. Twamley, and J. M. Shreeve, "Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids: 5-aminotetrazole (AT) as a weak acid," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 5524–5530, 2008.
- [30] V. Ernst, T. M. Klapötke, and J. Stierstorfer, "Alkali salts of 5-aminotetrazole – structures and properties," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 633, no. 5-6, pp. 879–887, 2007.
- [31] B. Rathke, "Ueber biguanid," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 12, no. 1, pp. 776–784, 1879.
- [32] S. R. Ernst and F. W. Cagle Jr, "Biguanide," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 33, no. 1, pp. 235–237, 1977.
- [33] D. Kathuria, A. A. Bankar, and P. V. Bharatam, "'what's in a structure?' the story of biguanides," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1152, pp. 61–78, 2018.
- [34] P. Gund, "Guanidine, trimethylenemethane, and  $\gamma$ -delocalization. can acyclic compounds have "aromatic" stability?," *Journal of Chemical Education*, vol. 49, no. 2, p. 100, 1972.
- [35] L. Fabbrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, and G. Schwarzenbach, "Protonation processes of unusual exothermicity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 17, pp. 5574–5576, 1977.
- [36] C. B. Aakeröy, P. B. Hitchcock, B. D. Moyle, and K. R. Seddon, "A novel class of salts for second harmonic generation," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1856–1859, 1989.

- [37] I. Matulková, I. Němec, I. Císařová, P. Němec, and P. Vaněk, “Organic salts of biguanide – an attempt to crystal engineering of novel materials for second harmonic generation,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 966, no. 1, pp. 23–32, 2010.
- [38] M. Pollak, “Metformin and Other Biguanides in Oncology: Advancing the Research Agenda,” *Cancer Prevention Research*, vol. 3, pp. 1060–1065, 09 2010.
- [39] M. N. Pollak, “Investigating Metformin for Cancer Prevention and Treatment: The End of the Beginning,” *Cancer Discovery*, vol. 2, pp. 778–790, 09 2012.
- [40] A. Magri, R. Reilly, N. Scalacci, M. Radi, M. Hunter, M. Ripoll, A. H. Patel, and D. Castagnolo, “Rethinking the old antiviral drug moroxydine: Discovery of novel analogues as anti-hepatitis c virus (hcv) agents,” *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 25, no. 22, pp. 5372–5376, 2015.
- [41] J. Neutz, O. Grosshardt, S. Schäufele, H. Schuppler, and W. Schweikert, “Synthesis, characterization and thermal behaviour of guanidinium-5-aminotetrazolate (*ga*) – a new nitrogen-rich compound,” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 28, no. 4, pp. 181–188, 2003.
- [42] M. W. Göbel and T. M. Klapötke, “First structural characterization of guanidine,  $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}(2))_2$ ,” *Chemical communications*, vol. 30, pp. 3180–3182, 2007.
- [43] A. Strecker, “Untersuchungen über die chemischen beziehungen zwischen guanin, xanthin, theobromin, caffein und kreatinin,” *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 118, no. 2, pp. 151–177, 1861.
- [44] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, and R. Dronskowski, “Solid-state structure of free base guanidine achieved at last,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 15, no. 23, pp. 5651–5655, 2009.
- [45] D. Leow and C.-H. Tan, “Chiral guanidine catalyzed enantioselective reactions,” *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 4, no. 4, pp. 488–507, 2009.
- [46] H. C. Chou, D. Leow, and C. H. Tan, “Recent advances in chiral guanidine-catalyzed enantioselective reactions,” *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 14, no. 21, pp. 3803–3822, 2019.
- [47] A. Howard-Jones, P. J. Murphy, D. A. Thomas, and P. W. R. Caulkett, “Synthesis of a novel  $\text{C}_2$ -symmetric guanidine base,” *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 64, no. 2, pp. 1039–1041, 1999.



- [48] C. H. Shen, Y. F. Wang, A. Y. Kovalevsky, R. W. Harrison, and I. T. Weber, "Amprenavir complexes with hiv-1 protease and its drug-resistant mutants altering hydrophobic clusters," *The FEBS Journal*, vol. 277, no. 18, pp. 3699–3714, 2010.
- [49] J. T. Koskinen, M. Koskinen, I. Mutikainen, B. Mannfors, and H. Elo, "Experimental and computational studies on aminoguanidine free base, mono-cation and dication, part i: The crystal and molecular structure of aminoguanidine monohydrochloride and the ab initio structure of the endiamine tautomer of aminoguanidine free base," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 51, no. 12, pp. 1771–1778, 1996.
- [50] J. H. Bryden, "The crystal structure of aminoguanidine hydrochloride," *Acta Crystallographica*, vol. 10, no. 11, pp. 677–680, 1957.
- [51] J. M. Adams, "The crystal structure of aminoguanidinium dihydrogen orthophosphate," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 33, no. 5, pp. 1513–1515, 1977.
- [52] G. B. L. Smith and E. Anzelm, "Reduction of nitroguanidine. iii. synthesis of aminoguanidine1," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 57, no. 12, pp. 2730–2730, 1935.
- [53] B.-O. Nilsson, "Biological effects of aminoguanidine: An update," *Inflammation Research*, vol. 48, no. 8, pp. 509–515, 1999.
- [54] S. H. M. Söntjens, J. T. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, M. H. P. van Genderen, R. P. Sijbesma, and E. W. Meijer, "A multiple hydrogen-bond scaffold based on dipyrimidin-2-ylamine," *Organic Letters*, vol. 3, no. 24, pp. 3887–3889, 2001.
- [55] T. Todorova, O. Kröcher, and B. Delley, "Dft study of structural and vibrational properties of guanidinium derivatives," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 907, no. 1, pp. 16–21, 2009.
- [56] I. Němec, I. Matulková, P. Held, J. Kroupa, P. Němec, D. Li, L. Bohatý, and P. Becker, "Crystal growth, crystal structure, vibrational spectroscopy, linear and nonlinear optical properties of guanidinium phosphates," *Optical Materials*, vol. 69, pp. 420–431, 2017.
- [57] Z. Macháčková, I. Němec, K. Teubner, P. Němec, P. Vaněk, and Z. Mička, "The crystal structure, vibrational spectra, thermal behaviour and second harmonic generation of aminoguanidinium(1+) hydrogen l-tartrate monohydrate," *Journal of Molecular Structure*, vol. 832, no. 1, pp. 101–107, 2007.

- [58] M. Göbel and T. M. Klapötke, “Potassium-, ammonium-, hydrazinium-, guanidinium-, aminoguanidinium-, diaminoguanidinium-, triaminoguanidinium- and melaminiumnitroformate – synthesis, characterization and energetic properties,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 633, no. 7, pp. 1006–1017, 2007.
- [59] A. Hammerl, M. A. Hiskey, G. Holl, T. M. Klapötke, K. Polborn, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, “Azidoformamidinium and guanidinium 5,5'-azotetrazolate salts,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 14, pp. 3784–3793, 2005.
- [60] A. W. Hull, “X-ray crystal analysis of thirteen common metals,” *Phys. Rev.*, vol. 17, pp. 571–588, 1921.
- [61] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, and N.-L. Chang, “Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 15, pp. 1555–1573, 1995.
- [62] M. C. Etter, J. C. MacDonald, and J. Bernstein, “Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 46, no. 2, pp. 256–262, 1990.
- [63] A. L. Spek, “*checkCIF* validation ALERTS: what they mean and how to respond,” *Acta Crystallographica Section E*, vol. 76, no. 1, pp. 1–11, 2020.
- [64] T. F. S. Inc., “Omic 9.2.98,” 1992-2012.
- [65] T. F. S. Inc., “Omic for dispersive raman 8.2.121,” 1992-2009.
- [66] V. P. B. A. T. Netherlands, “X'pert highscore,” 2009.
- [67] Bruker AXS Inc., “SADABS,” 2005. Madison, Wisconsin, USA.
- [68] Bruker AXS Inc., “APEX III,” 2019. Madison, Wisconsin, USA.
- [69] G. Sheldrick, “Using phases to determine the space group,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 74, no. a1, p. a353, 2018.
- [70] G. M. Sheldrick, “Crystal structure refinement with *SHELXL*,” *Acta Crystallographica Section C*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015.

# Seznam obrázků

1.1	5-aminotetrazol (a), kation (b) a anion (c) odvozený jeho protonizací, resp. deprotonizací . . . . .	7
1.2	Biguanid . . . . .	9
1.3	Guanidin . . . . .	9
1.4	Aminoguanidin . . . . .	10
2.1	Schema přípravy solí 5-aminotetrazolu . . . . .	14
2.2	Infračervené a Ramanovo spektrum soli <b>2</b> . . . . .	15
2.3	Infračervené a Ramanovo spektrum soli <b>3</b> . . . . .	16
2.4	Infračervené a Ramanovo spektrum soli <b>5</b> . . . . .	17
2.5	Porovnání změřeného a vypočítaného práškového záznamu soli <b>2</b> . . . . .	18
2.6	Porovnání změřeného a vypočítaného práškového záznamu soli <b>3</b> . . . . .	18
2.7	Porovnání změřeného a vypočítaného práškového záznamu <b>5</b> . . . . .	19
2.8	Symetricky nezávislá část struktury soli <b>3</b> . Elipsoidy teplotních kmitů jsou vyneseny na úrovni pravděpodobnosti 50%. . . . .	21
2.9	Vodíkové interakce soli <b>3</b> (pohled podél osy <i>a</i> ) . . . . .	22
2.10	Řetězce iontových párů ve struktuře soli <b>3</b> (pohled podél osy <i>c</i> ) . . . . .	23
2.11	Symetricky nezávislá část struktury soli <b>3</b> ·Et <sub>2</sub> O. Teplotní elipsoidy jsou zobrazeny na úrovni pravděpodobnosti 50% . . . . .	23
2.12	Uspořádání stavebních jednotek ve struktuře soli <b>3</b> ·Et <sub>2</sub> O (pohled podél osy <i>a</i> ) . . . . .	25
2.13	Symetricky nezávislá část struktury soli <b>4</b> . Teplotní elipsoidy jsou zobrazeny na úrovni pravděpodobnosti 50% . . . . .	25
2.14	Vrstva vodíkových interakcí mezi aniontem a jedním symetricky nezávislým kationtem ve struktuře soli <b>4</b> . . . . .	27
2.15	Uspořádání vodíkových interakcí mezi vrstvami iontových párů ve struktuře soli <b>4</b> (pohled podél osy <i>c</i> ) . . . . .	28
2.16	Symetricky nezávislá část struktury soli <b>5</b> . Pro zobrazení teplotních elipsoidů byla využita úroveň pravděpodobnosti 50%. . . . .	29
2.17	Uspořádání iontů soli <b>5</b> (pohled ve směru osy <i>a</i> ) . . . . .	30
2.18	Uspořádání stavebních jednotek soli <b>5</b> (pohled ve směru osy <i>c</i> ) . . . . .	30

# Seznam tabulek

1.1	Krystalografické parametry 5-ATZ a 5-ATZ·H <sub>2</sub> O . . . . .	8
2.1	Výsledky syntézy solí <b>3</b> a <b>5</b> . Procentuelní výtěžky jsou uvedeny v závorkách. . . . .	13
2.2	Vybrané signály NMR spekter solí <b>2</b> , <b>3</b> a <b>5</b> . . . . .	17
2.3	Vybraná maxima práškové rtg. difrakce solí <b>2</b> , <b>3</b> a <b>5</b> . . . . .	19
2.4	Délky vazeb, vazebné a torzní úhly ve sloučenině <b>3</b> . . . . .	21
2.5	Vodíkové interakce ve struktuře soli <b>3</b> . . . . .	22
2.6	Délky vazeb, vazebné a torzní úhly soli <b>3</b> ·Et <sub>2</sub> O . . . . .	24
2.7	Vodíkové interakce molekuly <b>3</b> ·Et <sub>2</sub> O . . . . .	24
2.8	Délky vazeb, vazebné a torzní úhly soli <b>4</b> . . . . .	26
2.9	Vodíkové interakce ve struktuře soli <b>4</b> . . . . .	27
2.10	Délky vazeb, vazebné a torzní úhly ve struktuře soli <b>5</b> . . . . .	28
2.11	Vodíkové interakce ve struktuře soli <b>5</b> . . . . .	29
3.1	Krystalografická data a řešení struktury solí <b>3</b> , <b>3</b> ·Et <sub>2</sub> O, <b>4</b> a <b>5</b> . . .	38

# A. Dodatek

## A.1 Použité chemikálie

- amoniak (25%, Lach-ner)
- chlorid amonný (Aldrich)
- dikyanodiamid (Aldrich)
- fenol (Lachema)
- kyselina chlorovodíková (35%, Lach-ner)
- kyselina sírová (96%, Penta)
- hydrogenuhličitan aminoguanidinia (Aldrich)
- uhličitan guanidinia (Aldrich)
- 5-aminotetrazol monohydrát (Aldrich)
- chlorid aminoguanidinia (připraven v laboratoři)
- chlorid guanidinia (připraven v laboratoři)
- hydroxid barnatý oktahydrát (připraven v laboratoři)
- Na (Riedel-de Haën)
- acetonitril (Lach-ner)
- diethylether (Lach-ner)
- ethanol (Lach-ner)
- methanol (Lach-ner)

## A.2 Použité analytické metody

- prášková rtg. difrakce
- infračervená spektroskopie
- Ramanova spektroskopie
- NMR