

Reinhold Gregor Wüstenberg

### Beiträge zum Crystal Engineering mit $N,N'$ -überbrückten Guanidinium-Salzen: Topologische Analyse privilegierter Wasserstoffbrückennetzwerke und Validierung durch Röntgenstrukturanalyse

Das supramolekulare Verhalten von zahlreichen  $N,N'$ -überbrückten Guanidinium-Salzen im kristallinen Festkörper wird vorgestellt.  $N,N'$ -überbrückte Guanidine sind basische Verbindungen, in denen zwei Stickstoffatome des Guanidin-Moleküls über einen aliphatischen oder aromatischen Rest miteinander verbunden sind, so dass die Guanidin-Einheit in einen fünf- bis siebengliedrigen Ring eingegliedert ist. Die Synthese der  $N,N'$ -überbrückten Guanidine erfolgte meist durch Kondensation eines Diamins mit Bromcyan. Gemäß einer Säure-Base-Reaktion findet bei Umsetzung eines  $N,N'$ -überbrückten Guanidins mit einer aciden Verbindung ein Protonentransfer statt und es kommt zur Salzbildung. Verfügt das Anion über mindestens zwei Heteroatome als Akzeptoratome (für gewöhnlich Sauerstoff), können das  $N,N'$ -überbrückte Guanidinium-Kation und das Anion durch Ausbildung von zwei (quasi) parallelen Wasserstoffbrückenbindungen ein 1:1-Ionenpaar bilden. Diese Ionenpaare stellen den kleinsten Baustein der supramolekularen Aggregate von  $N,N'$ -überbrückten Guanidinium-Salzen dar und bilden im kristallinen Festkörper ladungsgestützte Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke. Durch eine topologische Analyse zur (Selbst-)Organisation der Ionenpaare ließen sich im Vorfeld begünstigte supramolekulare Struktur motive identifizieren. Durch eine Säure-Base-Reaktion oder durch Umsalzen wurden folgende Salzklassen erhalten: Nitrate, Hydrogencarbonate, Hydroxypyrimidinolate, Sulfonate, Disulfonate, Perchlorate, Quadrate und Carboxylate. Durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ließen sich die H-Brückennetzwerke identifizieren. Sofern keine geeigneten Kristalle durch normale Kristallisation erhalten werden konnten, wurden die Salze durch langsame diffusionskontrollierte Diffusion hergestellt. Bei den Nitrat-Salzen treten vier Struktur motive besonders häufig auf: Die Doppelkette, das Band, die Einzelkette und die alternierende Kette. Die Motive sind in einigen Fällen durch Ausbildung von weiteren H-Brücken Teil einer komplexeren Überstruktur. Die Struktur motive der (Di-)Sulfonate sind häufig topologisch identisch mit den Motiven der Nitrate, jedoch treten auch neue Verknüpfungsmuster auf. In den Hydrogencarbonaten bilden die Anionen stets Dimere weshalb eine Art Doppelkette und eine alternierende Kette die dominierenden Struktur motive sind. Die Strukturen der Quadrate und der Carboxylate sind sich sehr ähnlich. Sie bilden flächendeckende Netzwerkstrukturen, die sich von einem *pseudo*-quadratischen Grundmotiv ableiten lassen. Es wurden fast ausschließlich Struktur motive ermittelt, die den Kristall in (mindestens) zwei Richtungen quasi infinit durchziehen. Ein in sich abgeschlossenes cyclisches System konnte lediglich einmal in Form eines gewinkelten cyclotetrameren Methansulfonates gefunden werden. In wenigen Fällen sind Wassermoleküle in das supramolekulare Netzwerk eingebunden. Oft agiert es als eine Art „Verlängerung“ von Wasserstoffbrückenbindungen. In einigen wasserhaltigen Strukturen liegen cyclodimere Einheiten vor, die über weitere H-Brücken ein komplexes Netzwerk bilden. Ein bifunktionales Molekül, das zwei  $N,N'$ -überbrückte Guanidin-Einheiten enthält, bildet oftmals weitestgehend planare, flächendeckende Schichtstrukturen. In wenigen Fällen konnte das Auftreten von Polymorphie beobachtet werden. Durchdrungene Netzwerke konnten nicht beobachtet werden. Eine Einschlussverbindung wurde nur einmal beobachtet (mit Aceton als Gastmolekül).

---

## Abstract

---

Reinhold Gregor Wüstenberg

### Contributions to Crystal Engineering with *N,N'*-bridged Guanidinium Salts: Topological Analysis of Privileged Hydrogen Bonding Networks and Validation by X-Ray Structure Analysis

The supramolecular behaviour of various *N,N'*-bridged guanidinium salts in the crystalline state was investigated. *N,N'*-bridged guanidines are basic compounds in which two nitrogen atoms of the guanidine molecule are linked by an aliphatic or aromatic unit. This way the guanidinium unit is embedded into a five- to seven-membered ring. The synthesis of *N,N'*-bridged guanidines is usually achieved by condensation of a diamine with cyanogen bromide. In an acid-base reaction the treatment of a *N,N'*-bridged guanidine with an acidic compound results in a proton transfer leading to salt formation. If the anion bears at least two hetero atoms acting as acceptors (usually oxygen), the *N,N'*-bridged guanidinium cation and the anion will form a 1:1 ion pair connected by two (more or less) parallel hydrogen bonds. These ion pairs then represent the smallest building blocks of the supramolecular aggregates of the *N,N'*-bridged guanidinium salts and form charge-assisted hydrogen bonding networks. Through topological analysis of the self-organization of the ion pairs, a number of privileged supramolecular structural motifs could be identified in the beginning. The following types of salts were prepared either through acid-base reaction or through anion exchange: Nitrates, bicarbonates, hydroxypyrimidinolates, sulphonates, disulphonates, perchlorates, quadratates and carboxylates. The hydrogen bond networks were identified by means of X-ray crystal structure analysis of single crystals. If no suitable crystals could be obtained through normal crystallization, the salts were prepared through slow diffusion methods. In case of the nitrate salts four structural motifs occurred frequently: A double chain, a *tape/ribbon*, a *single chain* and an *alternating (zigzag) chain*. These motifs are occasionally part of an even more complex superstructure through the formation of additional hydrogen bonds. The structural motifs of the (di)sulphonates were found to be topologically identical in many cases as compared to the nitrates, however, some additional structural patterns were observed. The dominating structural motif of the hydrogen carbonates is a sort of *double chain* or an *alternating chain* in which the anions exist as dimers. The structures of the quadratates and the carboxylates are rather similar. In this case plain covering networks were observed, which are derived from a pseudo square basic motif. In almost all cases the structural motifs observed ran through the crystal in at least two directions in an infinite fashion. Only in one case, i.e. the bent cyclotetrameric methane sulphonate, a closed cyclic system was identified. In some structures water molecules are embedded into the supramolecular network. The water acts here as a type of elongation of hydrogen bond contacts. In some of the water-containing structures cyclodimeric units are found which form a complex network through additional hydrogen bonds. A bifunctional substrate containing two *N,N'*-bridged guanidine units repeatedly formed almost planar extensive layers. In a few cases polymorphy was observed. Interlinked networks were never observed. Only in one case an inclusion compound (with acetone as guest molecule) was identified.

---