

# Kurzzusammenfassung

Das supramolekulare Verhalten  $N,N'$ -überbrückter Guanidinium-Salze wurde in einer Kombination unterschiedlicher analytischer Methoden untersucht. Zwischen den Ionen eines Salzes bildet sich eine Vielzahl supramolekularer Motive auf der Grundlage ladungsunterstützter Wasserstoffbrücken. Der dirigierende Charakter der Wasserstoffbrücken ermöglicht eine Strukturplanung im Sinne des *crystal engineering*, sofern alle wesentlichen Einflussfaktoren bekannt sind. Eine topologische Analyse der Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren alleine hat sich als nicht ausreichend herausgestellt. Daher mussten andere Einflussfaktoren identifiziert werden, um eine verbesserte Vorhersage zu erlauben.

Durch Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen wurden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der dreidimensionalen Kristallstruktur von 2-Aminobenzimidazolium-2-hydroxypyrimidinolat und seiner annähernd zweidimensionalen, auf Graphit adsorbierten Monolage herausgearbeitet. Dieses vertiefte Verständnis der intermolekularen Bindungssituation ermöglichte es, wesentliche Einflussfaktoren bei der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Donor- und Akzeptor-Molekülen bzw. Molekülonen gezielt mit computerchemischen Methoden zu untersuchen. Dazu wurden die Energien verschiedener Wasserstoffbrückenbindungsmotive untersucht und eine Methode entwickelt, die eine Analyse des Zusammenhalts von Kettenstrukturen untereinander erlaubt. In einer anschließenden kristallographischen Studie verschiedener Guanidinium-Salze konnten die auf theoretischem Wege ermittelten Ergebnisse bestätigt werden. Im Zuge der Auswertung kristallographischer Daten wurde die von Margret Etter entwickelte Graphentheorie um eine Methode zur Benennung relativer Orientierungen ergänzt.

Neben der Topologie der Bindungsstellen hat sich die elektronische Struktur der Ionen als wesentlicher Einflussfaktor interionischer Bindungen herausgestellt. Die Sekundärstruktur innerhalb des Kristalls, also die relative Lage größerer Ensembles zueinander, wird von schwächeren Wechselwirkungen beeinflusst. Hierzu zählen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken schwacher Donoren mit schwachen Akzeptoren und hydrophobe Wechselwirkungen fluorierter Alkylreste.

# Abstract

The supramolecular behaviour of  $N,N'$ -bridged guanidinium salts was examined, employing a combination of complementary analytical methods. On the basis of hydrogen bonding, a wide variety of supramolecular motifs are found between the different ions contained in the various salts. While the directing role of hydrogen bonds can be generally exploited in a crystal engineering approach, a deeper understanding of more than only the topological configuration of the ions promises a more reliable outcome of the crystallization experiments.

The differences and similarities between the three dimensional crystal structure and the nearly two-dimensional surface adsorbate of 2-aminobenzimidazolium-2-hydroypyrimidinolate were investigated by means of scanning tunnelling microscopy. The newly gained insight into the intermolecular binding was used in a benchmarking study on a theoretical level, which proved the applicability of DFT-methods to such systems. The energies of different hydrogen bonding motifs were calculated, yielding a molecular binding energy within the chains. As a means of calculating the energies of interaction between larger substructures a new method was developed. A crystallography study of newly developed guanidinium salt systems shows the relevance of the theoretically calculated data. The existing graph set theory of Margret Etter was refined by adding a system of descriptors for the relative orientation of molecules within a graph set.

It was shown that the electronic structure of the ions is as important as the topology of the hydrogen bond donors and acceptors. The secondary structure of the crystal is mostly influenced by weaker interactions.  $\pi$ - $\pi$ -bonding, hydrogen bonds between weak donors and acceptors and hydrophobic interactions between fluorinated groups define the relative arrangement of larger substructures in the crystal.