

# 1 Zusammenfassung:

Im Fokus dieser Arbeit stand die Strukturaufklärung von Wasser in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln unter Anwendung einer Kombination von ausgewählten theoretischen und experimentellen Verfahren. Die Analyse der Strukturen basiert dabei auf der Annahme, daß sich die Eigenschaften von flüssigem Wasser in unterschiedlichen Lösungsmittelumgebungen mit Hilfe einer Zusammensetzung aus diskreten Spezies (Cluster) beschreiben lassen. Diese Cluster entstehen durch Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen. Damit sind die experimentellen Befunde direkt vergleichbar mit den quantenmechanisch berechneten Strukturen. Für Wasser in den untersuchten Lösungsmittelumgebungen läßt sich folgende Fallunterscheidung treffen:

- **Wasser in apolaren Lösungsmitteln:**

Apolare Lösungsmittel neigen auf Grund ihres geringen Lösungsvermögens dazu, Wasser entweder monomer zu lösen oder aber sich über starke lineare Wasserstoffbrücken mit einfachen Donor–Akzeptor–Eigenschaften assoziieren zu lassen. Daher wird das Bild von Wasser in  $\text{CCl}_4$  und/oder Benzol– $\text{D}_6$  von Monomeren und kleinen Clustern mit Ringstrukturen bestimmt.

- **Wasser in mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln:**

Mäßig polare bis stark polare Lösungsmittel weichen im Vergleich zum Bindungsverhalten von Wasser in apolaren Solvenzien stark ab, so daß sich neben den einfach eingebundenen Strukturen auch Assoziate mit Doppel Donor–Eigenschaften ausbilden können. Daher sind für diese Lösungsmittel die dominierenden Ringmotive aus apolaren Umgebungen nicht zu erwarten. Generell ergeben sich für Wasser in mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln zwei unterschiedliche Bindungstypen: Der doppelt eingebundene Bindungstyp **D** und der einfach eingebundene Bindungstyp **S**. Im Rahmen dieser beiden Bindungstypen **D** und **S** ergeben sich Strukturen, bei denen das Wasser im statistischen Mittel mit *drei* von *vier* OH–/OD–Gruppen in Wasserstoffbrücken involviert ist, während *eine* als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Die beiden Struktur motive **D** und **S** für Wasser in mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln stehen untereinander in Konkurrenz. Das über die Bindungstypen **S** und **D** eingebundene Wasser zeigt ein vergleichbares Verhalten wie in eingeschränkten Geometrien.

## 2 Abstract:

The main focus of this work depends on analyzing the structure of water within solvents of different polarity. For this purpose a fine balanced combination of theoretical and experimental methods was used. Analyzing the structures is based on the assumption that the properties of liquid water within an environment of different solvents can be specified as a discrete composition of clusters. These clusters are built via H-bonds between the molecules. And so the experimental data is directly comparable with structures from quantum mechanical calculations. The resulting interactions of water within the environment of different solvents can be separated into the following two types:

- **Water in non polar solvents:**

Because of extremely low solubility non polar solvents tend to solve water only as monomers or in form of little aggregates, characterized by strong and linear H-bonds with single donor acceptor properties. Therefore the composition of water in the non polar solvents  $\text{CCl}_4$  and benzene- $\text{D}_6$  can be described by monomers and structures of little cyclic clusters.

- **Water in moderate polar and very polar solvents:**

Moderate polar and very polar solvents show completely different binding characteristics to water compared with non polar solvents. Beside the single bounded structures also structures with double donor binding properties play a significant role for cluster contribution in solution. As a result of this the dominating ring clusters can not be observed in polar solvents. In principle water forms in moderate polar and very polar solvents two different types of interactions: Type **D**, when water molecules form double donor complexes and Type **S**, when water molecules form single donor structures. Within these two Types **D** and **S** structures result, where *three* of *four* OH-/OD-groups of the water molecules form H-bonds with the surrounding solvent. The remaining and unbounded OH-/OD-group is named as *quasi free*. Both structure motives **D** and **S** for water in moderate polar and very polar solvents compete with each other. Water bounded via structure types **D** and **S** shows comparable binding properties like water in confined geometries.

### 3 Schlagwörter:

Zur Dissertation – Theoretische und Experimentelle Untersuchungen zur Struktur von Wasser in unterschiedlichen

Wasser	Wasserstoffbrücke
Wasserstoffbrückenbindung	H-Brücke
Isotopensubstitution	Kopplung
polar	apolar
Solvens	Solvent
FTIR	Schwingungsspektroskopie
ab initio	Quantenmechanik
Dichtefunktionaltheorie	DFT
Möller Plesset	Störungsrechnungen
Entfaltungen	Deconvolution
Faltungen	Faltungstheorem
Walrafen Pentamer	Fermi Resonanz
Streckschwingung	Deformationsschwingung
Donor	Akzeptor
Nullpunktsschwingungsenergie	ZPE
Theorie	Experiment
Kombination	Kooperativität
NBO	QCE
Tröpfchenbildung	Bulk
Frank Schulte	Ralf Ludwig
Alfons Geiger	Post Hartree Fock
Markus Hülsekopf	Alexander Wulf
Universität Dortmund	Universität Rostock
Chemie	Physikalische Chemie
<a href="http://www.chemie.uni-rostock.de/pci/ludwig/index.html">http://www.chemie.uni-rostock.de/pci/ludwig/index.html</a>	<a href="http://ganter.chemie.uni-dortmund.de">http://ganter.chemie.uni-dortmund.de</a>