

Untersuchung der Solvatochromie eines Pyridinium-N-Phenolates und Generierung von solvatisierten Elektronen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Adam Christof Plenert

geboren am 29.11.1986 in Hindenburg, OS

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Bochum, Dezember 2020

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von April 2015 bis Juli 2018 und von Oktober 2019 bis Dezember 2020 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Prof. Dr. Wolfram Sander durchgeführt.

Erstprüfer: Prof. Dr. Wolfram Sander

Zweitprüfer: Dr. Murthy Gudipati

Abgabe: 12/2020

Disputation: 03/2021

Wissenschaftliche Tagungen

Graduate School Solvation Science Workshop Area A, RUB, 10/2015 (Poster).

GSS Autumn Workshop, TU Dortmund, 10/2016 (Poster).

Summer School Solvation Science, RUB, 06/2017.

International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (ISRIUM 2017), Sorrento, Italien, 06/2017 (Poster).

Internationales Praktikum

Von 01/2017 bis 04/2017 in der Forschungsgruppe von Dr. Murthy Gudipati am Department of Planetary Science (Planetary Ices) im Jet Propulsion Laboratory der NASA, Californian Institute of Technology, Kalifornien, USA.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen großen Dank aussprechen die mich in der Zeit während der Anfertigung meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wolfram Sander für die interessante und farbenfrohe Themenstellung und die Möglichkeit diese Arbeit unter seiner Betreuung durchzuführen. Ich möchte auch Herrn Dr. Murthy Gudipati danken, der meine Doktorarbeit nicht nur als zweiter Gutachter betreut, sondern mit auch ein lehrreiches Praktikum in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat. Mein Dank gilt auch der gesamten Arbeitsgruppe für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, viele erinnerungswürdige Momente und die mühevollen Arbeit des Korrekturlesens. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Enrique Mendez Vega für seine ständigen und hilfreichen Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit und seine große Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung der wissenschaftlichen Veröffentlichung.

Inhaltsverzeichnis

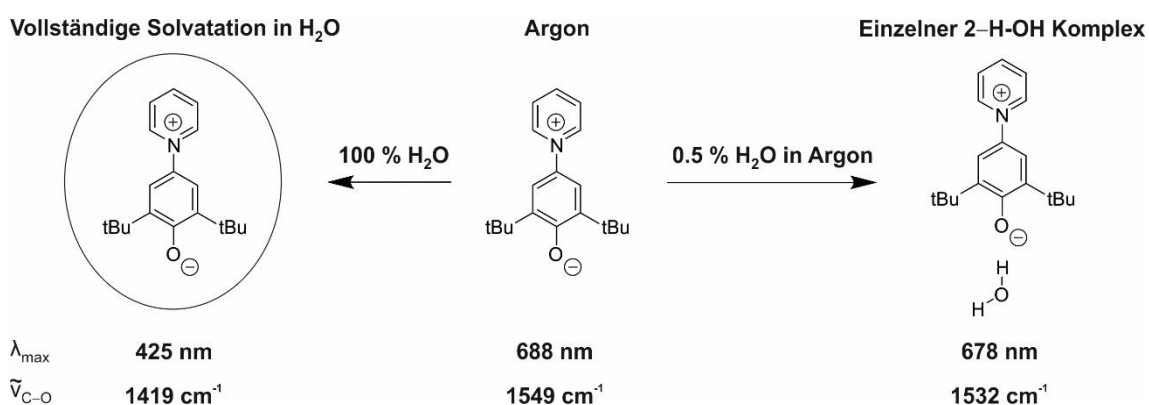
1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung.....	4
2.1 Polarität von Lösungsmitteln.....	4
Polarität.....	4
Intermolekulare Wechselwirkungen	5
Klassifikation von Lösungsmitteln nach Polarität.....	8
2.2 Solvatochrome Effekte von Farbstoffen in Lösungsmitteln	9
Elektromagnetisches Spektrum	9
Effekte von Lösungsmitteln auf IR- und UV/Vis-Spektren	11
Positive und negative Solvatochromie	12
2.3 Reichardt-Farbstoff als Indikator für Polarität	16
Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität.....	16
Reichardt-Farbstoff	16
Synthese von Pyridinium-N-Phenolaten.....	19
Besonderheit der IR-Spektroskopie zu Farbstoff 2.....	20
Besonderheit der quantenmechanischen Rechnungen zu Farbstoff 2....	22
2.4 Wasser und H ₂ O-Eis.....	27
Wasser als fundamental wichtiges Lösungsmittel.....	27
Die verschiedenen Phasen von H ₂ O-Eis.....	28
2.5 Solvatisierte Elektronen.....	30
Struktur von Solvatisierten Elektronen	31
Isolation von Natrium in Edelgasen.....	32
3 Solvatochromie von Pyridinium-N-Phenolaten	33
3.1 Farbstoff 2 in organischen Lösungsmitteln bei RT.....	34
UV/Vis-Spektren von Farbstoff 2 in organischen Lösungsmitteln bei RT	34
IR-Spektren von Farbstoff 2 in organischen Lösungsmitteln bei RT	37

3.2 Farbstoff 2 in Argonmatrix.....	41
IR-Spektrum vom Farbstoff 2 in Argonmatrix	41
UV/Vis-Spektrum vom Farbstoff 2 in Argon.....	43
3.3 Mikrosolvatation in 0.5 %, 1 % und 5% H ₂ O-dotierter Matrix	44
Farbstoff 2 in 0.5 % H ₂ O-dotierter Argonmatrix	45
Farbstoff 2 in 1 % H ₂ O-dotierter Argonmatrix	48
H ₂ O Streckschwingung in 0.5 % und 1 % H ₂ O-dotierter Argonmatrix	51
Farbstoff 2 in 5 % H ₂ O-dotierter Argonmatrix	52
3.4 Makrosolvatation in H ₂ O-Matrix	55
Farbstoff 2 in H ₂ O-Matrix.....	59
3.5 Quantenmechanische Rechnungen zu Farbstoff 2	65
Rechnungen zu Farbstoff 2 Argonmatrix	65
Rechnungen zu 2···H□OH Komplexen in H ₂ O-dotierter Argonmatrix	68
2···H□OH Komplexe mit einem H ₂ O Molekül:.....	68
2···2H□OH Komplexe mit zwei H ₂ O Molekülen:	72
Rechnungen zu Farbstoff 2 in H ₂ O-Matrix.....	74
Rechnungen zu Farbstoff 2 in organischen Lösungsmitteln bei RT.....	80
3.6 Schlussfolgerung	90
4 Generierung von solvatisierten Elektronen	94
4.1 Natrium in Argonmatrix	94
4.2 Solvatisierte Elektronen in H ₂ O-Matrix.....	97
5 Anhang	99
5.1 Synthese von Farbstoff 2	99
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-benzochinon-1,4-diazid (5)	99
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-pyridinium-N-phenolat (2)	100
5.2 Matrixisolation	100
5.3 Spektroskopische Methoden.....	103
Matrixisolations Spektroskopie	103
Standard Spektroskopie	103
5.4 Berechnete Geometrien.....	104
5.5 Referenzen	141

1 Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit untersucht die Einflüsse von Mikro- und Makrosolvatation auf die Solvatochromie von Pyridinium-N-Phenolaten unter Verwendung von Farbstoff **2**. Reichardt-Farbstoff **1** wurde bereits verwendet, um empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität für eine Vielzahl an Lösungsmitteln zu ermitteln. Die berichteten elektronischen Übergänge (E_T -Werte) von **1** zeigen eine hervorragende lineare Korrelation zu den gemessenen E_T -Werten von **2**, so dass prinzipiell sämtliche Schlussfolgerungen der Solvatationsuntersuchungen zu **2** in dieser Doktorarbeit auf Reichardt-Farbstoff **1** und Betainfarbstoffe im Allgemeinen übertragbar sind. Farbstoff **2** wurde aufgrund seines geringen Molekulargewichts ausgewählt, das für die Sublimation in der Matrixisolation benötigt wird. Durch Zuhilfenahme dieser Methode können E_T -Werte für die inerten Matrixmaterialien Argon, Krypton und Stickstoff abgeleitet werden. Farbstoff **2** weist solche sensible solvatochrome Eigenschaften auf, dass die aufgenommenen UV/Vis Spektren sogar eine messbare Verschiebung von 11 nm zwischen festem Argon (688 nm) und Stickstoff (677 nm) zeigen. Zudem gelang es mithilfe von Experimenten in mit Wasser dotierten Argonmatrizen sowie in amorphem Wassereis, den Einfluss einzelner spezifischer Wechselwirkungen mit H_2O auf die Gesamtpolarität in Relation zu dem der gesamten Solvatationshülle zu untersuchen. Die experimentellen Verschiebungen der C-O-Streckschwingung von **2** aufgrund der Bildung von **2**... H_2O Komplexen konnten erfolgreich unter Nutzung eines hybriden Solvationsmodells mit einem diskreten H_2O Molekül im H_2O -PCM **2**... H_2O Komplexe simuliert werden und die Struktur von **2** in den verschiedenen H_2O -dotierten Argonmatrizen wurde detailliert aufgeschlüsselt. Allerdings resultiert die Bildung eines einzelnen **2**...H-OH Komplexes lediglich in einer kleinen Verschiebung zu 678 nm. Die gemessenen Absorptionsbanden von Farbstoff **2** liegen bei 688 nm in Argon (Isolation ohne intermolekulare Wechselwirkungen) und 425 nm in LDA-Wassereis (vollständige Hydratation). Die Frequenzen der jeweiligen C-O Streckschwingungen korrelieren mit diesem Ergebnis: In Argon liegt diese bei 1549 cm^{-1} und in H_2O bei 1419 cm^{-1} . Die Bildung des **2**...H-OH Komplexes verschiebt auch diese nur gering zu 1532 cm^{-1} . Insgesamt sind

sämtliche IR- und UV/Vis-Spektralverschiebungen von **2** in festem Wasser (gegenüber **2** in reinem Argon) mindestens eine Größenordnung größer als die in H₂O-dotiertem Argon, was auf den stärkeren Einfluss der Makrosolvatation auf die Solvatochromie von **2** hinweist. Die Verschiebung der C-O-Streckschwingung von **2** in amorphem Wassereis konnte weder durch ein Wasser PCM Solvationsmodell allein noch unter zusätzlicher Berücksichtigung der monosolvatisierten **2**...H₂O Komplexe reproduziert werden. Erst eine Mischung der disolvatisierten **2**...2H₂O Komplexe konnte eine spektrale Verschiebung simulieren, die mit der experimentellen übereinstimmte. Insgesamt führen Komplexierungen von **2** mit H₂O über die π -Elektronen des anionischen Sauerstoffs außerhalb der Ebene aufgrund seines partiellen π -Charakters zu stärkeren C–O-Frequenzverschiebungen. Der Phasenübergang von amorphem Wassereis (425 nm) zu kristallinem Wassereis (415 nm) führt aufgrund der deutlich stärkeren H-Bindungen als Resultat des Übergangs von einer hohen strukturellen Unordnung zu einer ausgeprägten periodischen Struktur zu einer messbaren Blauverschiebung der Ladungstransfer-Absorptionbanden von 10 nm. UV/Vis Messreihen in mit bis zu 15 % H₂O-dotierten Argonmatrizen zeigen einen linearen Anstieg der Ladungstransfer-Absorptionbande mit steigender H₂O-Konzentration, der bereits 72 % der Gesamtverschiebung im Vergleich zur Wassereis ausmacht.



Schema 1.1. Farbstoff **2** in Argon, H₂O und einer mit 0.5% H₂O-dotierten Argonmatrix.

Aufgrund der stetig zunehmenden Wechselwirkungen mit steigender Polarität der Solvationshülle, erhöht sich die Stabilität und die Ladungstrennung des

Grundzustandes des zwitterionischen Farbstoffes **2**. Dies führt auch zur Vergrößerung des Pyr-Phe Torsionswinkels, welcher perfekt mit den E_T -Werten korreliert und von zwei gegenläufigen Effekten abhängt: Zum einen erfordert die Konjugation zwischen beiden aromatischen Systemen einen optimalen Torsionswinkel von 0° . Zum anderen bedingt jedoch die sterische Hinderung der jeweiligen aromatischen Wasserstoffe die Bevorzugung eines Winkels von 90° . Die Stabilisierung des zwitterionischen Charakters von **2** seitens des Lösungsmittels kann dabei eine geringere Konjugation und somit einen größeren Torsionswinkel kompensieren. Da das Sauerstoffatom an der Konjugation teilnimmt, beeinflusst dies auch die C–O-Bindungslänge. Lösungsmittel mit höherer Dielektrizitätskonstante führen zu einer höheren Basizität des gelösten Stoffs und somit zu stärkeren H-Bindungswechselwirkungen. Dieser Effekt korreliert mit einer Zunahme des Torsionswinkels, und ist eindeutig in Wasser, Methanol und Ethanol (starke HBD-Lösungsmittel) vorhanden. Allerdings ist dieser auch in geringerer Menge in CHCl_3 (schwacher HBD) vorhanden und deutet auf eine nicht vernachlässigbare Wasserstoffbrückenbindung mit dem H-Atom in CHCl_3 hin. Die Summe aller Experimente und Rechnungen führt nun zu drei Schlussfolgerungen:

- 1) Die Bildung eines einzelnen **2**...H–OH Komplexes führt zu kleinen spektralen Verschiebungen in Relation zur Gesamtverschiebung.
- 2) Der Hauptanteil der spektralen Verschiebung sowie der Strukturänderung des Farbstoffs **2** in H_2O erfolgt aufgrund der stabilisierenden Wechselwirkungen mit der gesamten Hydrathülle.
- 3) Die Effekte von polaren Lösungsmitteln als Ganzes (Makrosolvatation) auf Pyridinium-N-Phenolate müssen von individuellen Wechselwirkungen mit diesen (Mikrosolvatation) klar unterschieden werden.

Als zweites Projekt wurde eine zuverlässige und effektive Methode etabliert, um solvatisierte Elektronen aus elementarem Natrium in H_2O Matrizen zu generieren. Dies ist die Grundlage für zukünftige Projekte über elektroneninduzierte chemische Reaktionen, mit dem Ziel die katalytischen Eigenschaften des Elektrons in H_2O mittels Matrixisolation zu untersuchen und wertvolle Einblicke in präbiotische und astrochemische Prozesse zu erlangen.

2 Einleitung

2.1 Polarität von Lösungsmitteln

Polarität

Um die grundlegenden chemischen und physikalischen Prozesse zu verstehen, welche in Wasser als Lösungsmittel stattfinden, sowohl in flüssiger Form hier auf der Erde als auch in seiner gefrorenen Form als H₂O-Eis überall in unserem Sonnensystem, ist es wichtig, die mit dem Lösungsmittel einhergehende Eigenschaft der Polarität zu verstehen. Diese ist insbesondere für das Ausmaß entscheidend, in welchem Lösungsmittel dazu in der Lage sind chemische Reaktion zu katalysieren und chemische Reaktivitäten zu beeinflussen. Der Begriff der Polarität umfasst dabei die gesamte Lösungsfähigkeit eines Lösungsmittels. Das Ausmaß der Polarität ist von jeder einzelnen vorherrschenden unspezifischen sowie spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen jedem einzelnen Molekül des Lösungsmittels sowie aller in dem Lösungsmittel gelösten Molekülen abhängig. Dies schließt nur solche Wechselwirkungen aus, die zu einer chemischen Änderung, wie z.B. durch Protonierung, Oxidation, Reduktion oder Komplexierung führen.¹ Letztendlich bedeutet dies, dass eine Lösung in dieser Hinsicht nicht mehr als ein perfekt strukturiertes System angesehen sollte, welches als makroskopisches Kontinuum durch physikalische Konstanten beschrieben wird.^{2,3} Vielmehr sollten Lösungen im mikroskopischen Maßstab betrachtet werden, wo sie sehr diskontinuierlich sind und aus einer Vielzahl individuell interagierender Lösungsmittelmoleküle und gelösten Molekülen bestehen.⁴⁻⁶ Dies ist besonders entscheidend, wenn es um solch überaus komplexe Strukturen wie beispielsweise H₂O-Eis in unserem Sonnensystem geht. Da diese in der Regel bereits relativ lange an diversen atmosphärischen und planetaren Prozessen teilnehmen, besitzen sie folglich eine enorme Komplexität und weisen unterschiedlichste Zusammensetzungen und dementsprechend auch eine Vielzahl möglicher intermolekularer Wechselwirkungen auf.⁷ Da allerdings all diese Wechselwirkungen zwischen sämtlichen Lösungsmittelmolekülen und den gelösten Molekülen gleichzeitig auftreten und sich zudem gegenseitig

beeinflussen, ist es schwierig diese mittels experimentellen Methoden strikt voneinander zu unterscheiden und individuell zu untersuchen.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Es gibt die verschiedensten molekularen Wechselwirkungen und der Charakter jeder einzelnen hängt dabei von der Stärke der Dipolmomente der interagierenden Moleküle ab. Fast jedes Molekül, auch formal neutrale, besitzen aufgrund einer unsymmetrischen Ladungsverteilung ein inneres Dipolmoment μ . Dieses beschreibt einen intramolekularen Vektor vom positiv zum negativ polarisierten Ende des Moleküls und hängt vom Abstand l zwischen den entgegengesetzten Ladungen und deren Stärke q ab.⁸ Es wird dargestellt als:

$$\mu = q \cdot l \qquad \text{Gl. 2.1}$$

Wenn sich ein solcher Dipol in direkter Nähe zu einem anderen befindet, führt dies als Folge einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen beiden Dipolen zu einer sofortigen Neuordnung der jeweiligen dipolaren Enden zueinander. Das Ausmaß der resultierenden Wechselwirkung reicht dabei von sehr schwachen bis zu sehr starken Wechselwirkungskräften bei besonders ausgeprägten Dipolen. Dementsprechend weisen geladene ionische und auch zwitterionische Verbindungen, wie Reichardt-Farbstoff **1** und der in dieser Doktorarbeit untersuchte Farbstoff **2** mit ihren relativen großen Dipolmomenten auch relative starke intermolekulare Wechselwirkungen auf. Ein weiteres Beispiel für starke ionische Interaktionen in H₂O stellen die Eismonde des Jupiters dar. Zum einen unterliegen diese einer konstanten Bestrahlung mit Elektronen durch Jupiters Magnetfeld⁹, wodurch es zur Bildung von solvatisierten Elektronen in ihren äußeren Krusten kommt, welche einen beträchtlichen Anteil an H₂O-Eis aufweisen, zum anderen sind diese H₂O-Eis Schichten mit ionischen Verbindungen wie MgSO₄·7H₂O, FeSO₄·7H₂O, CaSO₄·2H₂O angereichert.¹⁰

Es können die verschiedensten molekularen Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmitteln eingegangen werden, die allerdings in

ihrer Gesamtheit die Lösungsmittelpolarität definieren (Abb. 2.1). Diese werden grob in Ion-Dipol,^{11, 12} Dipol-Dipol,¹³ Ionen-induzierter Dipol und Dipol-induzierter Dipol¹⁴ sowie induzierter Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen¹⁵ unterteilt. Des Weiteren können zwei grobe Klassen definiert werden: Zum einen jene, die spezifisch und richtungsweisend wirken, wie Wasserstoffbrückenbindungen, Ladungstransfer oder Elektronenpaar-Donor-Akzeptor Wechselwirkungen, zum anderen unspezifische Wechselwirkungen wie Induktion und Dispersion. Die Art der wirkenden Kräfte ist allerdings in hohem Maße vom jeweiligen Lösungsmittel abhängig.^{16, 17} Zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen, welche in H₂O als Lösungsmittel vorherrschen und für Farbstoff **2**, sowie für solvatisierte Elektronen relevant sind, wird im Folgenden eine Lösung von NaCl in H₂O diskutiert.¹

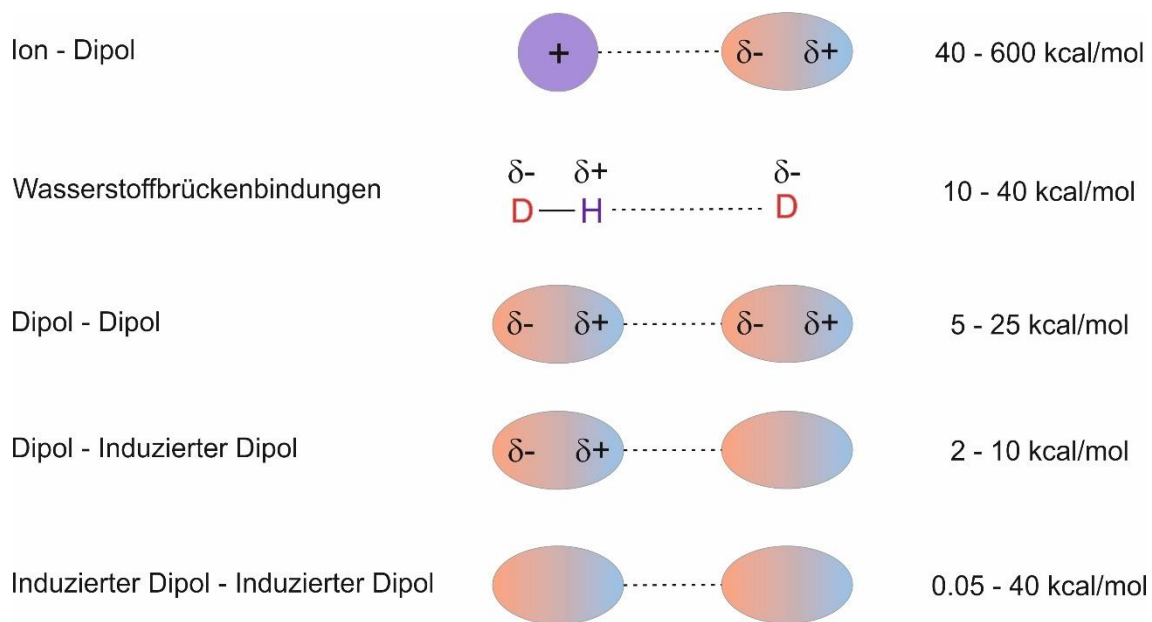


Abbildung 2.1. Die verschiedenen möglichen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekülen. Diese sind nach Ion-Dipol, Dipol-Dipol, Dipol-induzierter Dipol und induzierter Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen eingeteilt (Desideraju *et al*).

Ion - Dipol: Wird NaCl in H₂O gelöst bilden sich Na(OH₂)_n und Cl(H₂O)_n Komplexe, welche auf spezifischen Ion-Dipol Wechselwirkungen zwischen den Na⁺ und Cl⁻ Ionen und den dipolaren H₂O Lösungsmittelmolekülen basieren. Dabei ordnen sich die Lösungsmitteldipole um die Na⁺ Ionen in einer Art Hohlraum an, in welchem jedes Sauerstoffatom der H₂O Moleküle der Lösungsmittelmoleküelhülle zur Innenseite des Hohlraumes gerichtet ist. Analog

dazu ist das Cl^- Anion von einer Hülle umgeben, in der die entsprechenden Wasserstoffatome nach innen zeigen. Die Lösungsmittelmoleküle in der ersten Koordinationssphäre, bestehend aus H_2O Molekülen in Kontakt- oder Bindungsabstand, ergeben die primäre Solvatation. Die Lösungsmittelmoleküle jenseits der primären Lösungsmittelhülle bezeichnet man als sekundäre Solvatation.¹⁸ Die primäre Solvatation für Alkalimetallionen nimmt dabei in der Reihenfolge $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ ab. Halogenanionen sind in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ solvatisiert. In der Regel gilt, dass je kleiner das Ion und je größer seine Ladung ist, auch seine Solvatisierung zunimmt.¹⁹ Somit ist ein einzelnes solvatisiertes Elektron ein hochgelöstes Teilchen. Im speziellen Fall von H_2O ist anstelle des Begriffes der Solvatation auch der Begriff Hydratation geläufig.

Dipol - Dipol: H_2O ist ein hochpolares und protisches Molekül und bildet über spezifische Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten H_2O Molekülen ausgeprägte Lösungsmittelstrukturen aus.²⁰ Die daraus resultierende Neuordnung der gesamten Dipolmomente erhöht rückwirkend auch das Dipolmoment jedes einzelnen H_2O Moleküls und dementsprechend auch das Ausmaß sämtlicher anderen wirkenden Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Substanzen. Da Farbstoff **2** als zwitterionisches Molekül ein hohes Dipolmoment besitzt kommt es zu ausgeprägten Dipol-Dipol Wechselwirkungen in Wasser. Im Gegensatz zu protischen dipolaren Molekülen basiert die Assoziation aprotischer dipolarer Lösungsmittel, wie DMSO, Aceton oder MeCN, hauptsächlich auf unspezifischen Dipol-Dipol Wechselwirkungen und führt zu deutlich schwächeren intramolekularen Wechselwirkungen.²¹

Ion/Dipol - Induzierter Dipol: Selbst Atome und Moleküle ohne formales Dipolmoment unterliegen einer kontinuierlichen elektronischen Bewegung und können durch dipolare Moleküle polarisiert werden. Dies wird Induktion genannt und das Ausmaß des induzierten Dipolmoments nimmt zu, je größer die Polarisierbarkeit des apolaren Moleküls ist, welches die Induktion erfährt. Sowohl Farbstoff **2** als auch solvatisierte Elektron haben eine starke induktive Wirkung auf Ihre Solvatationshüllen. Das betrifft allerdings nicht nur die primäre Solvatation, sondern auch die sekundäre Solvatation, da diese wiederum die gesteigerte Induktion durch die primäre erfährt.

Induzierter Dipol - Induzierter Dipol: Es gibt selbst zwischen zwei unpolaren Komponenten Wechselwirkungen, allerdings sind diese unspezifischen Wechselwirkungen in der Regel weit weniger stark ausgeprägt als alle anderen Wechselwirkungen. Ein Beispiel dafür sind Edelgase. Der Siedepunkt von Argon liegt bei 87 K, der von Xenon bei 166 K.²² Aufgrund des größeren atomaren Volumens, in dem sich mehr Elektronen bewegen, ist Xenon polarisierbarer als Argon. Dies führt zu stärkeren, aber immer noch relativ schwachen induzierten Dipol Wechselwirkungen, welche als Dispersionskräfte bekannt sind. Allerdings können Dispersionskräfte auch so stark ausgeprägt sein, dass ihr Ausmaß an das von Ion-Dipol Wechselwirkungen heranreicht. Ein Beispiel stellt das Dimer von Tri(3,5-*tert*-butyl-phenyl)methan dar. Es besitzt nicht nur mit einem C–H...H–C Bindungsabstand von nur 1.57 Å die kürzeste jemals berichtete H...H Bindungslänge, sondern auch eine Dispersionsenergie von 52 kcal/mol.²³

Die Solvatation von NaCl veranschaulicht besonders gut wie schwer es ist, all diese unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen strikt voneinander zu unterscheiden und individuell zu untersuchen, da sich diese alle gegenseitig beeinflussen. Wasser im Besonderen stellt ein extremes Beispiel dafür da.

Klassifikation von Lösungsmitteln nach Polarität

Da Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Polarität nach ihren Wechselwirkungen mit den gelösten Molekülen klassifiziert werden sollten, sind Klassifikationen erforderlich, die diese auch berücksichtigen.²⁴ Frühe Versuche, Lösungsmittel nach ihrer Polarität zu klassifizieren, wurden von Parker *et al* unternommen, welche diese nach ihren spezifischen Wechselwirkungen mit Anionen und Kationen in zwei Gruppen unterteilten, dipolare aprotische und protische Lösungsmittel.²⁵ Später klassifizierten Chastette *et al.* organische Lösungsmittel in drei Kategorien: Dipolar aprotische, apolar aprotische, und protische Lösungsmittel.²⁶ Allerdings legte die chemische Praxis nahe, dass mehr Klassen erforderlich sind, um die diversen Wechselwirkungen für eine breite Palette organischer Lösungsmittel zu klassifizieren. Daraufhin entwickelten Katritzky *et al.* das CODESSA-Programm, welches umfassende strukturelle Beschreibungen und statistische Analysen verwendete.²⁷ Die in dieser Studie enthaltenen Lösungsmittel zeigten eine klare Gruppierung in fünf Gruppen.²⁸

- (1) Hoch polar, starker HBD (z.B Formamide)
- (2) Polar, HBD (H₂O, MeOH)
- (3) Dipolar, kein HBD (Aceton, DMSO, MeCN)
- (4) Wenig dipolar, kein HBD (CH₂Cl₂, CHCl₃)
- (5) Unpolar, kein HBD (*n*-Hexane, CCl₄)

Wie sich später noch zeigen, stimmt die Klassifizierung der Lösungsmittel nach ihren Wechselwirkungen im Ansatz mit den gemessenen Daten während der Untersuchung der Polarität von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur überein (Kapitel 3.1). Allerdings wurden in den zugehörigen Berechnungen (Kapitel 3.5) einige Diskrepanzen zu diesem Model ersichtlich.

2.2 Solvatochrome Effekte von Farbstoffen in Lösungsmitteln

Solvatochromie beschreibt die Fähigkeit eines Farbstoffes seine Farbe zu ändern, wenn er in Lösungsmitteln verschiedenster Polarität gelöst wird. Dies basiert auf der Tatsache, dass je nach Lösungsmittelpolarität auch verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen vorherrschen. Das Vorhandensein von verschiedenen Wechselwirkungskräften, welche auf den Farbstoff wirken hat wiederum einen Einfluss auf dessen energetische Eigenschaften. Als Resultat absorbiert dieser nun Licht bei anderen Wellenlängen des sichtbaren UV-Bereiches, was folglich auch die damit einhergehende Komplementärfarbe beeinflusst, welche wir letzten Endes wahrnehmen.¹

Elektromagnetisches Spektrum

Die wichtigste Quelle für Licht und Strahlung jedes Sonnensystems ist sein zentraler Stern, dessen emittiertes Licht das gesamte elektromagnetische Spektrum abdeckt (Abb. 2.2). 99 % der Energie der Sonneneinstrahlung liegen dabei allerdings im Bereich zwischen 15 nm bis 4000 nm, was nahezu den gesamten Bereich der ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Strahlung umfasst.²⁹ Da Schwarzkörperstrahlung von Sternen ein Maximum innerhalb des UV/Vis-Bereiches besitzt, sind biologische Organismen an diesen spezifischen

Bereich angepasst und auch das menschliche Auge ist in der Lage, sichtbare UV Strahlung von 700 nm bis 400 nm als Farben zu erkennen. Zudem erscheinen uns große und heiße Typ-O-Sterne (~40000 K) blau und kleinere und kältere Typ-M-Sterne (~2500 K) rot.³⁰ Selbst für die Photosynthese von Pflanzen ist Strahlung im ultravioletten Bereich evolutionsbedingt unerlässlich.³¹⁻³³

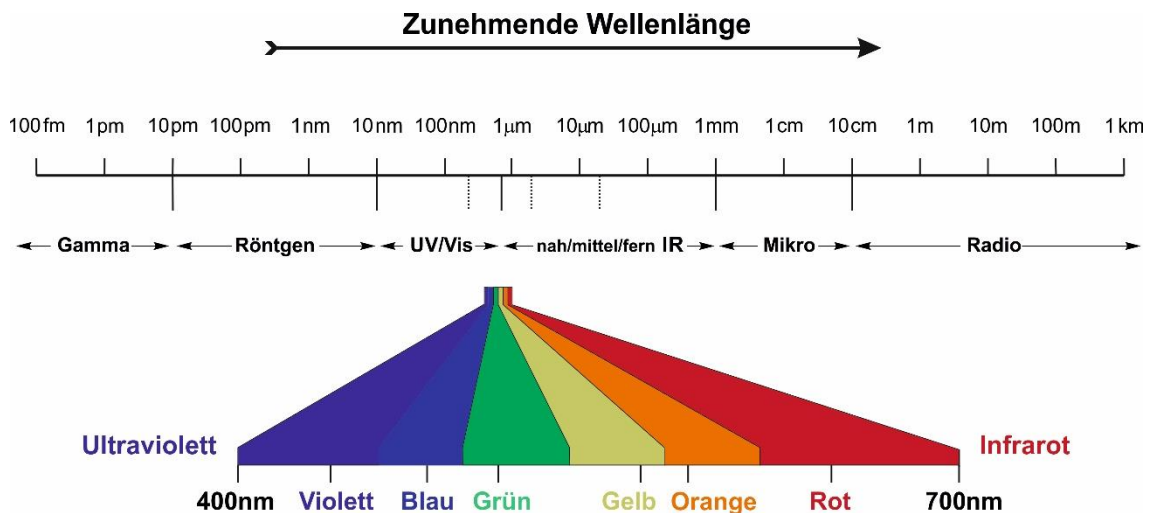


Abb. 2.2. Das Elektromagnetische Spektrum von Licht, inklusive einer detaillierten Aufschlüsselung des sichtbaren UV-Bereiches.

Die Strahlung des elektromagnetischen Spektrums wird in der Reihenfolge der abnehmenden Wellenlänge und zunehmenden Frequenz wie folgt klassifiziert:²²

- Radiostrahlung (100 km – 10 cm, 3 KHz - 300 GHz)
- Mikrowellenstrahlung (10 cm – 1 mm, 300 GHz - 300 MHz)
- Infrarotstrahlung (1 mm – 700 nm, 300 GHz – 430 THz)
- Sichtbare Strahlung (700 nm – 400 nm, 430 THz - 750 THz)
- Ultraviolette Strahlung (400 nm - 10 nm, 750 THz - 30 PHz)
- Röntgenstrahlung (10 - 0.01 nm, 30 PHz - 30 EHz)
- Gammastrahlung (< 0.01 nm, > 30 EHz).

Innerhalb des sichtbaren UV-Bereichs erscheint uns Licht je nach gegebener Wellenlänge als rot (~650 nm), orange (~590 nm), gelb (~570 nm), grün (~510 nm), blau (~475 nm) und violett (~445 nm). Der Reichardt-Farbstoff **1**, sowie das untersuchte Derivat **2** absorbieren beide, je nach gewähltem Lösungsmittel, im gesamten sichtbaren UV-Bereich. Als Resultat dieser Absorption färbt sich das Lösungsmittel in der Farbe, die der zu der absorbierten Wellenlänge zugehörigen Komplementärfarbe entspricht. Das macht diese Farbstoffe zu großartigen optischen Indikatoren zur Bestimmung der Polarität von Lösungsmitteln. Da Licht unterschiedlicher Wellenlänge auch eine andere Energie besitzt, regen die unterschiedlichen Strahlungsarten demzufolge auch verschiedene Veränderungen in chemischen Systemen an. IR-Strahlung regt die inneren Schwingungen und Rotationen in molekularen Bindungen an, während die energieintensivere UV-Strahlung bereits in der Lage ist, elektronische Anregung und Ionisierung und damit komplexe chemische Reaktionen zu induzieren.¹ Dies ist interessant wenn man bedenkt, dass die Lyman- α -Emissionslinie, die emittierte Strahlung eines Wasserstoffatoms, das am häufigsten vorkommenden Atom im ganzen Universum, eine Wellenlänge von 121,6 nm besitzt.³⁴

Effekte von Lösungsmitteln auf IR- und UV/Vis-Spektren

Die Wahl des Lösungsmittels hat bekanntlich einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und das Gleichgewicht vieler chemischer Reaktionen.^{1, 35} Auch die Absorptionsspektren von gelösten Substanzen, die in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität aufgenommen werden, weisen hinsichtlich der Positionen, Intensitäten und Breite ihrer Absorptionsbanden Unterschiede auf.^{36, 37} Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch den Wechsel des Lösungsmittels sämtliche intermolekulare Wechselwirkungen und damit einhergehend die elektronischen Eigenschaften der in ihnen gelösten Substanzen ändern. Allerdings können als Konsequenz davon genau diese Lösungsmittelleffekte auf Absorptionsspektren verwendet werden, um über diese Informationen über die verschiedenen Wechselwirkungen zu erhalten.³⁸⁻⁴¹

Mittels IR-Spektroskopie, welche standardmäßig zur spektralen Strukturanalyse von Substanzen genutzt wird, können Rückschlüsse gezogen werden, inwiefern

sich die Struktur einer gelösten Substanz durch Solvation in unterschiedlichen Lösungsmitteln verändert. Dies gilt allerdings nicht nur für gelöste Substanzen, sondern auch für Lösungsmittel selbst. Wasser stellt ein gutes Beispiel dar, um dies genauer zu erläutern, da es mit seiner Hydroxylgruppe diagnostische Absorptionen besitzt. Das freie H₂O Molekül in der Gasphase besitzt drei fundamentale Schwingungen. Diese liegen bei 3652 cm⁻¹ (symmetrische O–H Streckschwingung), 3755 cm⁻¹ (asymmetrische O–H Streckschwingung) und 1595 cm⁻¹ (H–O–H Biegeschwingung). In flüssigem Wasser verschieben sich diese zu 3220 cm⁻¹, 1645 cm⁻¹ und 3445 cm⁻¹, da alle H₂O Moleküle nun in einem Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Die Absorptionsbanden sind allerdings aufgrund der Komplexität und Beweglichkeit der einzelnen Interaktionen relativ breit. Die Verschiebung der Schwingungen setzt sich beim Übergang zu H₂O Eis fort. Die Reorientierung der gesamten Matrix zu einer stärker definierten Struktur verschiebt die Absorptionsbanden zu 3333 cm⁻¹ (Streckschwingung) und 1667 cm⁻¹ (Biegeschwingungen). In diesem Aggregatzustand ist die Komplexität und Beweglichkeit jedoch stark eingeschränkt, was in Relation zu schmaleren Absorptionsbanden führt.⁴²

UV/Vis-Spektroskopie kann genutzt werden, um Einsichten in elektronische Eigenschaften zu erhalten. Es ist bereits länger durch Arbeiten von Sheppard *et al.* bekannt, dass UV/Vis-Absorptionsspektren von einigen Substanzen, welche in Lösungsmitteln unterschiedlichster Polarität aufgenommen wurden, zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden führten. Dies ist immer dann möglich, wenn die Übergangsenergie zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand der absorbierenden Spezies durch das entsprechenden Lösungsmittels verändert wird.⁴³ Hantzsch *et al.* bezeichneten dieses Phänomen später als "Solvatochromie"⁴⁴ und führten diese messbare Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbanden auf die Änderung der Polarität des Lösungsmittels zurück.⁴⁵

Positive und negative Solvatochromie

Solvatochromie unterscheidet zwischen zwei Fällen – zum einen der negativen Solvatochromie, welche mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu hypsochromen Verschiebung, also einer Blauverschiebung zu niedrigeren

Wellenlängen, führt. Zum anderen der dazu gegensätzlich positiven Solvatochromie, welche in bathochromen Verschiebungen, also Rotverschiebungen zu höheren Wellenlängen, resultiert (Abb. 2.3). Ein solvatochromer Effekt ist immer dann zu beobachten, wenn ein Unterschied zwischen den Dipolmomenten des Grundzustands (μ_G) und angeregten Zustands (μ_A) in einem gegebenen Lösungsmittel auftritt. Er ist somit das Ergebnis der Energieänderung eines elektronischen Übergangs aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Dieser Übergang kann ein $\sigma-\sigma^*$, $n-\sigma^*$, $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ oder eine Ladungstransfer-Absorption sein.^{46, 47} Ein berühmter Farbstoff, welcher sich durch einen hypsochromem Effekt auszeichnet ($\mu_G > \mu_A$) ist der Reichardt-Farbstoff **1**. Je nach Polarität des Lösungsmittels absorbiert dieser im gesamten sichtbaren UV-Bereich.

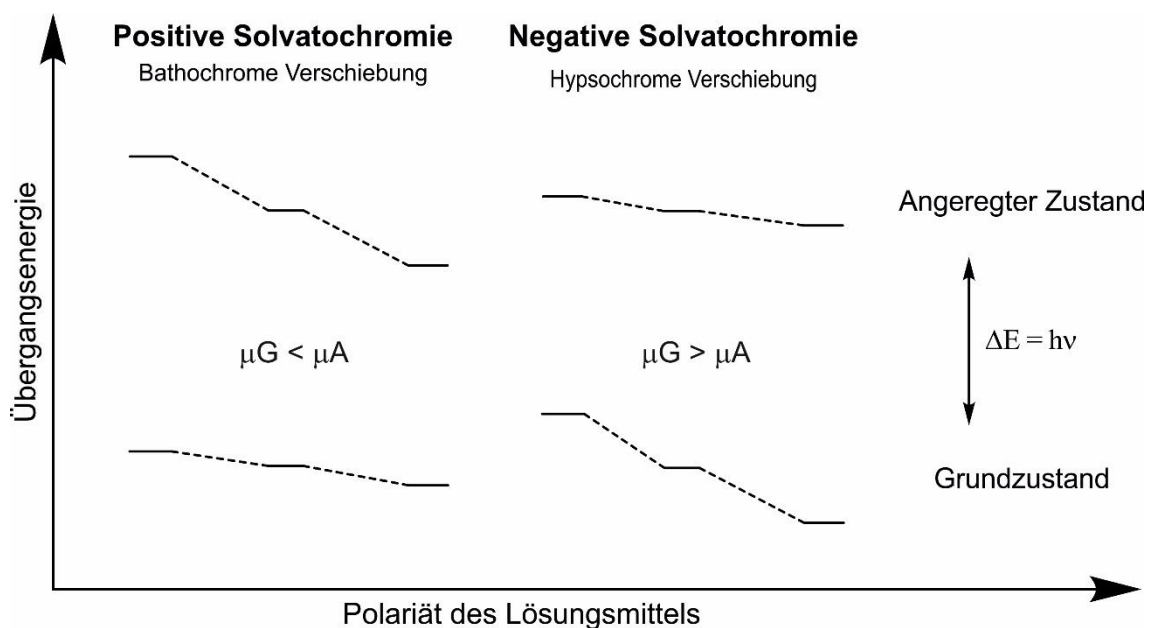
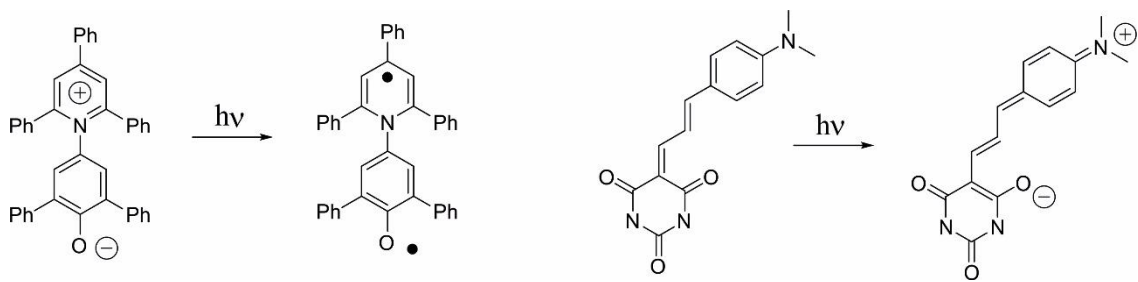


Abb. 2.3. Lösungsmittelleffekte auf Übergangsenergien einer polaren Substanz in Abhängigkeit von steigender Polarität des Lösungsmittels. Für den Fall $\mu_G < \mu_A$ erhöht sich die Stabilität des angeregten Zustandes in Relation zum Grundzustand stärker, was zu einem bathochromen Effekt führt. Im Fall $\mu_A < \mu_G$ ist es umgekehrt und ein hypsochromer Effekt wird beobachtet.^{38, 48}

Ein Beispiel für Farbstoffe, welche bathochrome Verschiebung aufweisen ($\mu_G < \mu_A$), sind Polymethine. Diese besitzen eine $[-CH(=CH-CH)_n=]$ Grundstruktur. Das hier gezeigte Beispiel ist ein funktionalisiertes Polymethin und gehört zu der Klasse der Merocyanin Farbstoffe (Schema 2.1).^{49, 50}



Schema 2.1. Ein hypsochromer Betain Farbstoff und bathochromer Polymethin Farbstoff.^{49, 51}

Im Allgemeinen wird zwischen vier Fällen intramolekularer elektronischer Übergänge in Lösungsmitteln unterschieden. Diese beruhen auf der Differenz des permanenten Dipolmoments des Grundzustandes und des angeregten Zustandes der gelösten Substanz und der durch das Lösungsmittel induzierten Veränderung des Dipolmoments des Grundzustandes.^{48, 52}

Unpolare gelöste Substanz in unpolarem Lösungsmittel: In diesem Fall tragen lediglich Dispersionskräfte zur Solvatation bei, die in jeder Lösung wirksam sind. Dies führt zu einer kleinen bathochromen Rotverschiebung.

Unpolare gelöste Substanz in polarem Lösungsmittel: Es wird ebenfalls eine bathochrome Rotverschiebung beobachtet, da es durch das Fehlen eines ausgeprägten Dipolmoments seitens der gelösten Substanz zu keiner signifikanten Ausrichtung des Lösungsmittels kommt.

Polare gelöste Substanz in unpolarem Lösungsmittel: Tauscht man die gelöste Substanz gegen eine polare, ändert sich das Lösungsverhalten stark. In unpolaren Lösungsmitteln tragen Dispersionskräfte und Dipol-induzierte Dipolwechselwirkungen zur Solvatation bei. In diesem Fall gibt es zwei gegensätzliche Effekte. Durch die drastische Erhöhung des Dipolmoments kommt es zum einen zu einer Rotverschiebung, zum anderen ist die Solvatation des angeregten Zustands weniger durch Dipol Wechselwirkungen seitens des Lösungsmittels stabilisiert und führt zu einer Blauverschiebung. Abhängig vom relativen Beitrag beider Effekte ist die resultierende Verschiebung entweder eine bathochrome Rotverschiebung oder eine hypsochrome Blauverschiebung.

Polare gelöste Substanz in polarem Lösungsmittel: Im Grundzustand herrschen bereits intensive Dipol-Dipol Wechselwirkungen und es bildet sich eine gut orientierte Solvathülle aus. Da diese auch während des angeregten Zustandes teilweise an den Dipolen orientiert ist, kommt es zu einer Stabilisierung des angeregten Zustandes und mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu einer bathochromen Verschiebung. Die Intensität dieser Verschiebung hängt von der Änderung des Dipolmoments der gelösten Substanz während des Übergangs, dem Dipolmoment des Lösungsmittels und der Wechselwirkung zwischen den gelösten und den Lösungsmittelmolekülen ab. Da das Dipolmoment der gelösten Substanz während des elektronischen Übergangs abnimmt, bildet sich der angeregte Zustand in einer angespannten Solvathülle. Aus diesem Grund wird mit zunehmender Lösungsmittelpolarität die Energie des Grundzustandes stärker abgesenkt als die des angeregten Zustands, was zu einer hypsochromen Verschiebung führt. Die überlagerte bathochrome Verschiebung in der Regel schwächer ausgeprägt ist, führt dies letzten Endes zu einer hypsochromen Verschiebung.

Im Fall von intermolekularen Ladungsübergängen wie im Falle von Farbstoff **2** wird die Richtung der lösungsmittelinduzierten Wellenlängenverschiebung ähnlich der elektronischen Übergänge bestimmt. Allerdings ist die beobachtete Verschiebung dieser stark negativ solvatochromen Verbindungen nicht allein durch eine Veränderung des permanenten Dipolmoments beim elektronischen Übergang zu erklären. Die Veränderung des Grundzustand-Dipolmoments der gelösten Substanz, welches durch die Solvathülle induziert wird, muss ebenfalls berücksichtigt werden. Die Farbstoffe **1** und **2** besitzen ein solch ausgeprägtes Dipolmoment, dass sie stark polarisierend auf die Moleküle ihrer Solvathülle wirken. Das resultierende Reaktionsfeld wirkt sich nun auch rückwirkend auf das Grundzustands-Dipolmoment aus. So ist also nicht nur das permanente, sondern auch das induzierte Dipolmoment für die Veränderung der elektronischen Struktur und der solvatochromen Verschiebung des Chromophors verantwortlich.

2.3 Reichardt-Farbstoff als Indikator für Polarität

Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität

Solvatochrome Verschiebungen wurden intensiv untersucht, um Rückschlüsse auf die Polarität von Lösungsmitteln zu ziehen. Brooker *et al.* nutzten bereits 1951 Farbstoffe, welche im spektralen Bereiches von UV/Vis und IR absorbieren, um spektroskopische Parameter der Lösungsmittelpolarität herzuleiten.⁵³ Später dann wurde die erste wirkliche umfassende Skala zur Lösungsmittelpolarität von Kosower *et al.* im Jahre 1958 entwickelt.^{54, 55} Dazu definierten sie den spezifischen Polaritätsparameter Z . Dieser ergab sich aus der molaren Übergangsenergie E_T (in kcal/mol) für die Ladungstransfer-Absorption eines Pyridiniumiodids und besitzt einen anderen Wert, je nachdem in welchen Lösungsmitteln die Absorption gemessen wird. Er wird wie folgt berechnet:

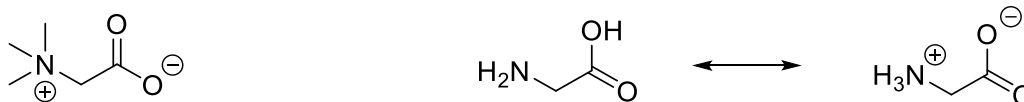
$$E_T (\text{kcal/mol}^{-1}) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = Z \quad \text{Gl. 2.2}$$

Reichardt *et al.* nutzen später den Reichardt-Farbstoff **1**, um ebenfalls eine Skala zur Lösungsmittelpolarität zu entwickeln. Für diese $E_T(30)$ Skala wurden bereits $E_T(30)$ -Werte, empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität, für mehr als 360 organische Lösungsmittel und eine Vielzahl an binären Lösungsmittelgemischen ermittelt. Diese wurden nach ihren Werten sortiert und ergaben so die $E_T(30)$ -Skala der empirischen Lösungsmittelpolarität.^{36, 51, 56} Allerdings muss berücksichtigt werden, dass nur eine Änderung der gesamten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Substanzmolekülen und jedem Molekül des Lösungsmittels gemessen wurde. $E_T(30)$ -Werte alleine sind nicht in der Lage, die einzelnen Wechselwirkungen quantitativ voneinander zu unterscheiden, welche durch dieser Skala reflektiert werden.

Reichardt-Farbstoff

Der Reichardt-Farbstoff **1** ist ein Betainfarbstoff. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie stabile Zwitterionen sind und eine positive und eine negative

Ladung in ihrer Struktur aufweisen. Im Gegensatz zu anderen Zwitterionen, wie die einfachste Aminosäure Glycin, können Betaine ihre Ladung nicht durch intramolekularen Protonentransfer ausgleichen (Schema 2.2).⁵⁷



Schema 2.2. Betain Grundstruktur und die zwitterionische Aminosäure Glycin. Betaine sind nicht in der Lage ihre Ladung durch intramolekularen Protonentransfer ausgleichen.

Die Struktur des Farbstoffes **1** beinhaltet eine positive Ladung, welche über den Pyridinring delokalisiert ist, sowie eine lokalisierte negative Ladung am Sauerstoffatom des Phenolringes. Diese Ladungstrennung sorgt für ein sehr hohes Dipolmoment des Grundzustandes und führt dementsprechend zu einer negativen Solvatochromie, da der Grundzustand des Farbstoffes durch polare Lösungsmittel, im Gegensatz zu unpolaren, relativ stark stabilisiert wird und die Ladungsübertragungs-Energie von Farbstoff **1** in diesen deutlich erhöht ist. Zusätzlich sind die aufgenommenen UV/Vis-Spektren von Pyridinium-N-Phenolaten abhängig von Temperatur² (Thermochromie), externem Druck⁵⁸ (Piezochromie) sowie der Art und Konzentration zugesetzter Salze⁵⁹ (Halochromie). Die Absorptionsbanden des intramolekularen Ladungstransfers von Farbstoff **1** decken dabei den gesamten sichtbaren Bereich zwischen 453 nm in H₂O bis 810 nm in (C₆H₅)₂O ab (Abb. 2.4), was ihn nicht nur zu einem geeigneten und sensitiven empirischen Indikator zur Bestimmung von Polaritäten von Lösungsmitteln, sondern auch zu einem idealen optischen Indikator macht.

Der Ladungstransfer erfolgt dabei vom HOMO am Phenolat-Ring zum LUMO am Pyridin-Ring. Mit seinen 42 π -Elektronen besitzt er ein großes konjugiertes und polarisierbares π -System, welches hervorragend dazu geeignet ist, Dispersion Wechselwirkungen zu untersuchen. Zudem besitzt er mit seiner Phenolatgruppe ein hoch basisches EPD- und HBA- Sauerstoffatom, welches geeignet ist, um mit HBD-Lösungsmitteln und mit EPA-Spezies in Form von HBA/HBD- und EPA/EPD- Wechselwirkungen zu interagieren. Die Wechselwirkungen mit EPD-

Lösungsmitteln hingegen sind nur sehr schwach ausgeprägt, da die positive Ladung des zwitterionischen Farbstoffes über den Pyridiniumring delokalisiert ist.

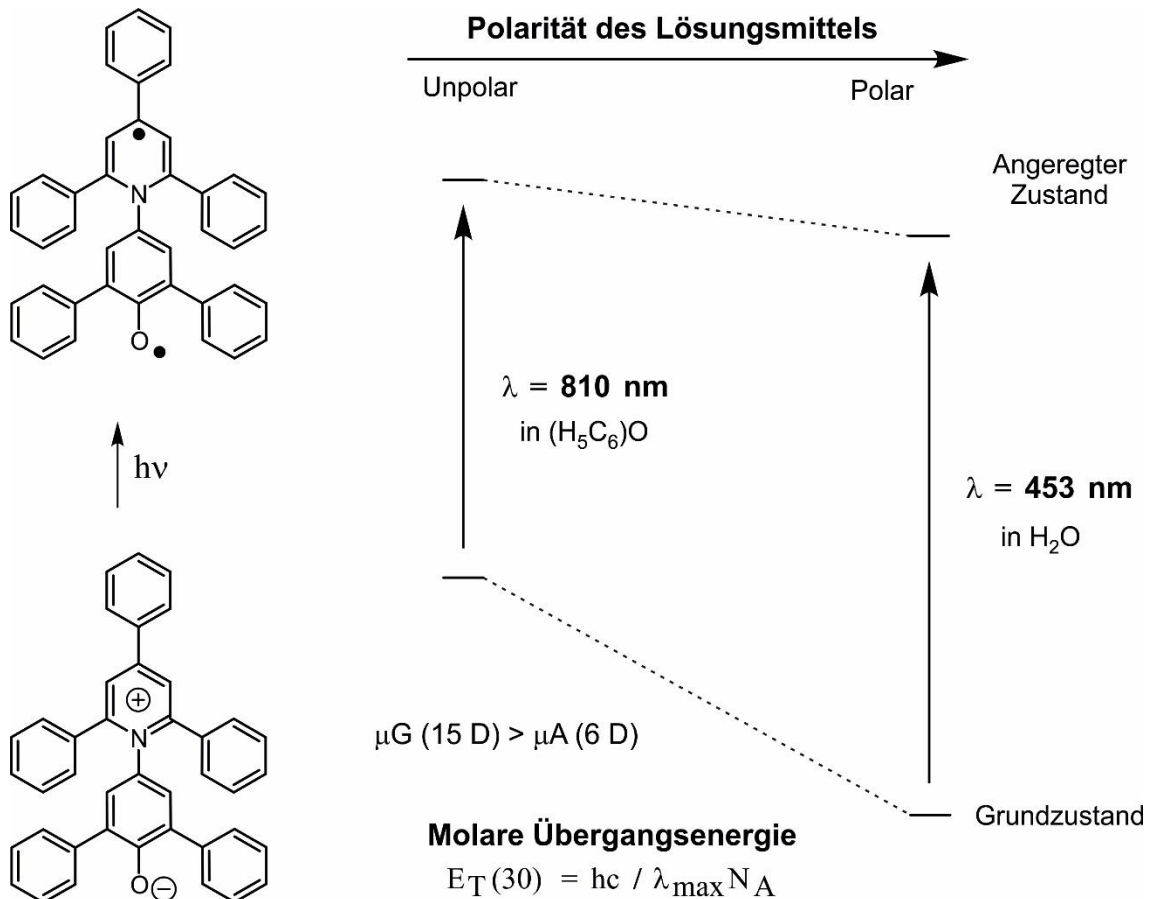


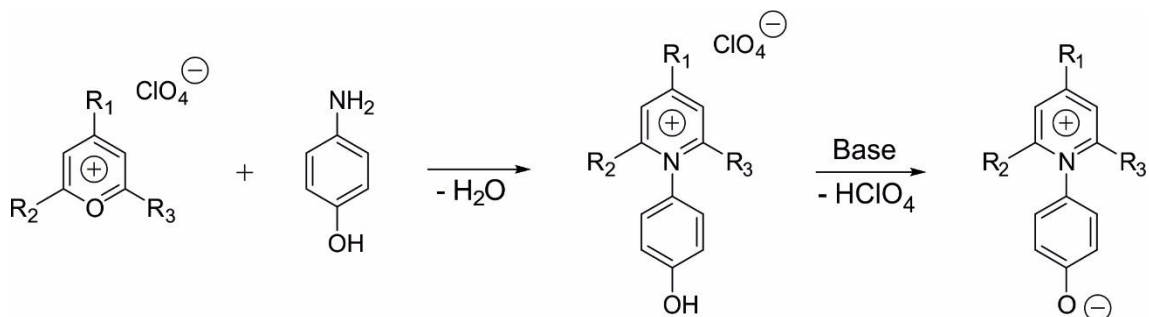
Abbildung 2.4. Der Reichardt-Farbstoff **1** weist eine ausgeprägte hypsochrome Blauverschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität auf, auch als negative Solvatochromie bekannt. Dies ist das Resultat der Änderung der Stabilisierung des Grundzustandes sowie des angeregten Zustandes in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.^{1, 60}

Renge *et al.* postulierten, dass die Solvatochromie von Farbstoff **1** nicht nur allein von der Verringerung seines Dipolmoments, sondern ebenfalls durch Modulation des mesomeren Effekts beeinflusst wird.⁶¹ Auch wurde mehrfach belegt, dass ein Zusammenhang zwischen der elektronischen Anregung und der Änderung des Dipolmoments im Zusammenhang mit dem intramolekularen Ladungstransfer zwischen dem Pyridin- und Phenolat-Ringsystem besteht.^{62, 63} Dimroth *et al.* und Langhals *et al.* führten Untersuchungen des solvatochromen Effekts zu dimeren Pyridinium-N-Phenolaten mit antikollinearen Dipolen durch.^{64, 65} Die zeigten, dass trotz der Tatsache, dass diese dimeren Farbstoffe ein Gesamt-Dipolmoment von

Null haben, keine Änderung der Solvatochromie in Relation zu ihren monomeren Verbindungen besteht. Der lösungsmittelbedingte Einfluss auf dimere Betain-Farbstoffe ist nur auf eine dünne Schicht von Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen, die nur einige hundert Pikometer beträgt.⁵⁵

Synthese von Pyridinium-N-Phenolaten

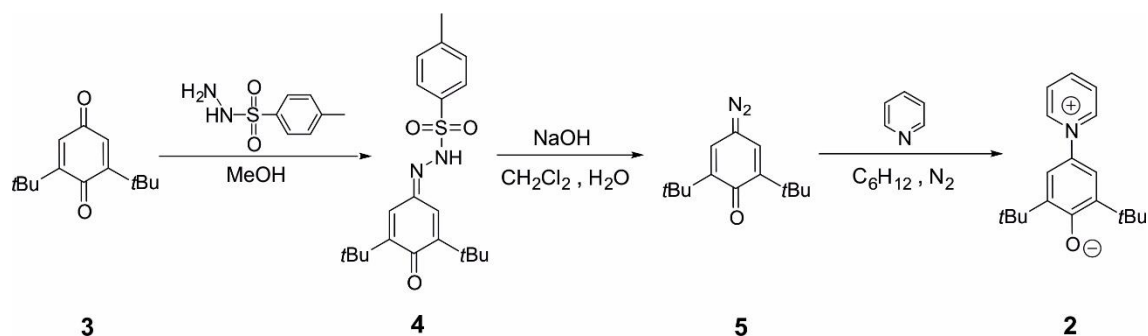
Klassische Synthese: Lange Zeit wurden N-Hydroxyphenyl-pyridinium Salze durch Kondensation von Aminophenolen und arylierten Pyryliumsalzen dargestellt (Schema 2.3).⁵⁷



Schema 2.3. Schema zur klassischen Darstellung von N-(Hydroxyphenyl)-pyridinium Salzen.⁵⁷

Diese Darstellung von Pyridinium-N-Phenolaten wurde von Dilthey *et al.* und Schneider *et al.* in den 30er Jahren eingeführt.^{66, 67} Über eine Kondensationsreaktion wurden zunächst Pyryliumsalze und primäre Aminophenole zu N-(Hydroxyphenyl)-Pyridinium Salzen umgesetzt. Im Anschluss wurden diese durch basische Aufarbeitung zu den gewünschten Pyridinium-N-Phenolaten umgesetzt, welche als dunkelfarbige kristalline Verbindungen erhalten wurden. Allerdings ist diese Methode auf die Darstellung von Pyryliumsalzen mit Substituenten in 2- und 6-Stellung beschränkt. Meistens wurden 2,4,6-triaryl-substituierte Pyridinium-Ylide auf diese Weise synthetisiert.

Moderne Synthese: Es gibt allerdings einen neueren Ansatz zur Darstellung, welcher verwendet wurde, um Farbstoff **2** darzustellen (Schema 2.4).



Schema 2.4. Syntheschema zur Darstellung von Pyridinium-N-Phenolaten über Diazide und anschließender Pyridin-Abfangreaktion.^{68, 69}

In dieser Synthesemethode wird zunächst ein Chinon **3** nach der von Ried *et al.* publizierten Methode über ein Tosylhydrazon **4** zu einem Diazid **5** umgesetzt.⁶⁸ Experimentelle Studien zu über *p*-Benzochinone dargestellte *p*-Tosylhydrazone von Borsche *et al.* aus dem Jahre 1926 zeigten, dass sich diese in wässriger Lösung leicht zu *p*-Benzochinon-Diaziden zersetzen.⁷⁰ Dies wurde auch von Bamford *et al.* und Cava *et al.* beobachtet, welche die Untersuchungen auf aromatische Aldehyde und Ketone erweiterten.^{71, 72} In diesen Studien war es nie möglich die Hydrazone als Zwischenprodukte zu isolieren, selbst nicht durch eine Unterbrechung der Reaktion oder Einfrieren des Systems. Im letzten Schritt der Synthese wird durch Erhitzen des Diazids **5** in Pyridin, gemäß der von Sander *et al.* veröffentlichten Methode, das gewünschte Pyridinium-N-Phenolat durch eine Pyridin-Abfang-Reaktion dargestellt. Die Charakterisierung erfolgt durch den Vergleich mit den in der Literatur publizierten NMR- und IR-Daten.⁶⁹

Besonderheit der IR-Spektroskopie zu Farbstoff **2**

Der Reichardt-Farbstoff **1** weist mit seinen 72 Atomen eine Vielzahl an diatomaren Bindungen auf. Betrachtet man diese als elastische Feder, kann Ihre Federkraft F durch das Hookesche Gesetz wie folgt ausgedrückt werden:¹⁷

$$F = k \cdot x$$

Gl. 2.3

Dabei beschreibt x den Abstand zwischen beiden Atomen und k die spezifische Kraftkonstante der Bindung. Unter der Annahme, dass diese Bindung nicht bricht, kann über den harmonischen Oszillator die Schwingungsfrequenz ν_{OSC} für diatomare Bindungen mit reduzierter Masse m_{red} ausgedrückt werden als:

$$\nu_{OSC} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die Wellenlänge der absorbierten Photonen dieser Bindung wird in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ angegeben, welche proportional zur Schwingungsfrequenz ν_{OSC} und ihrer Energie ΔE sind.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \cdot \bar{\nu} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird die Matrixisolationstechnik verwendet, welche es ermöglicht einzelne Moleküle in inerten Umgebungen, wie Argon, bei Temperaturen von nur ~ 3 K zu isolieren.^{73, 74} Diese Technik ermöglicht die Aufnahme von deutlich schmalen und schärfer aufgelösten Absorptionbanden, da bei den verwendeten Temperaturen von nur 3 K jegliche Rotationen der isolierten Moleküle verhindert werden. Ein Vergleich der Spektren von Farbstoff **2** a) isoliert in Argon bei 3 K und b) ohne Matrix zeigt diesen Effekt auf (Abb. 2.5). Reichardt-Farbstoff **1** besitzt 210 dieser Schwingungsfrequenzen (Anzahl der Schwingungsmodi für nichtlineare Moleküle = $3n-6$). Im Gegensatz dazu besitzt das *t*Bu-Derivat **2** nur 46 Atome, was zu einer verringerten Anzahl von nur 132 Schwingungsfrequenzen und damit zu vereinfachten Spektren führt. Zudem besitzt Farbstoff **2** ein geringeres Molekulargewicht (51.4 % von Farbstoff **1**), welches für die Sublimation unter Matrixisolutions Bedingungen essenziell ist.

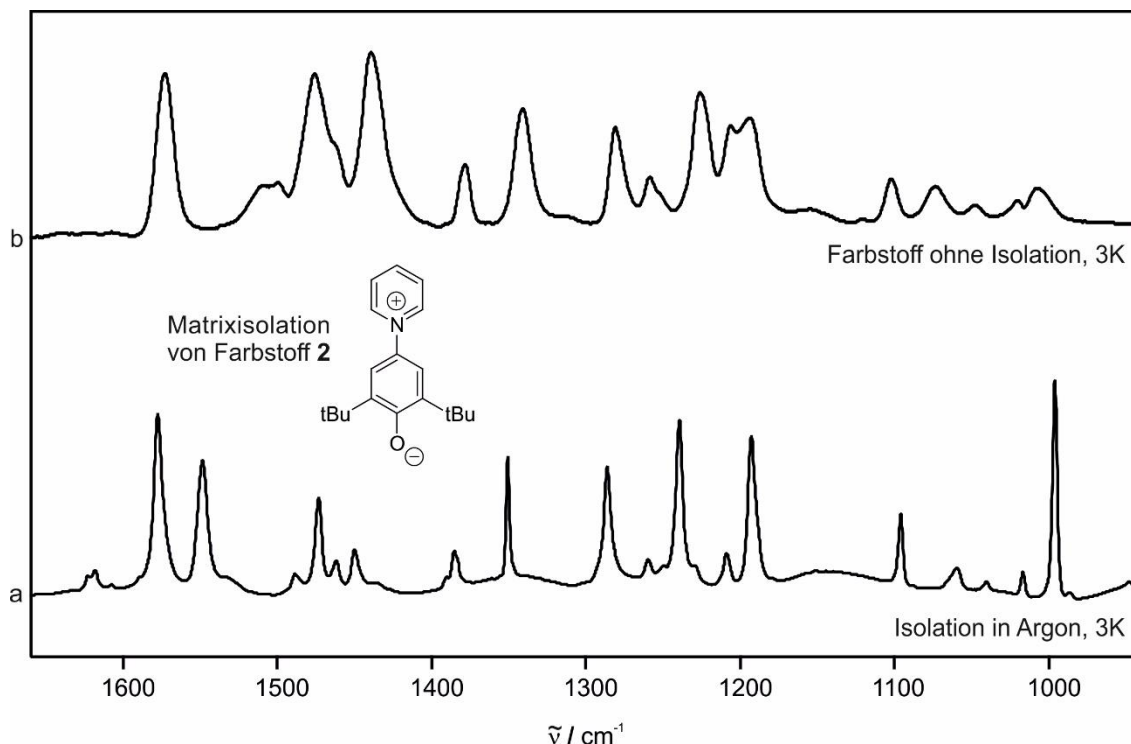


Abbildung 2.5. Effekt der Matrixisolation von Farbstoff **2**. Das Spektrum a) der Isolation in Argonmatrix weist deutlich schmalere und schärfer aufgelöste Absorptionsbanden auf als das Spektrum b) welches vom Farbstoff **2** ohne Matrix aufgenommen wurde.

Besonderheit der quantenmechanischen Rechnungen zu Farbstoff **2**

Um die korrekte zwitterionischen Natur des Farbstoffs zu simulieren sind große Basissätze essenziell, welche flexible Orbital- und Polarisations-Funktionen berücksichtigen (Abb. 2.6).⁷⁵ Da der Reichardt-Farbstoff **1** relativ groß ist und viele Schwingungsfrequenzen aufweist, wurden quantenmechanische Rechnungen zur Simulation von IR-Spektren meist auf semi-empirischer ZINDO-Theorie-Ebene (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) berechnet. Die Ergebnisse stimmten allerdings mit den gemessenen Daten überein und Chiappe *et al.* konnten auf diese Weise im Jahre 2012 die primäre Solvatation in ionischen Flüssigkeiten simulierten.⁷⁶ Kürzlich erweiterten sie aufgrund der erhöhten Qualität der Rechenprogramme und der gesteigerten Arbeitsleistung von Computern ihre strukturellen Rechnungen auf die DFT-B3LYP-Theorie-Ebene (Density Functional Theory) mit großem 6-311++G(2d,p)-Basissatz inklusive D3-Dispensionskorrektur. Ihre berechneten IR-Spektren stimmten dabei mit den experimentellen Daten überein.⁷⁷ Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden

sämtliche Geometrieoptimierungen und Berechnungen der IR-Spektren von **2** sowohl in organischen Lösungsmitteln bei RT, als auch in Matrizen ebenfalls durch die B3LYP Hybrid-Methode^{78, 79}, einen 6-311++g(2d,p) Basissatz und empirische D3-Dispersionskorrektur⁸⁰ berechnet.

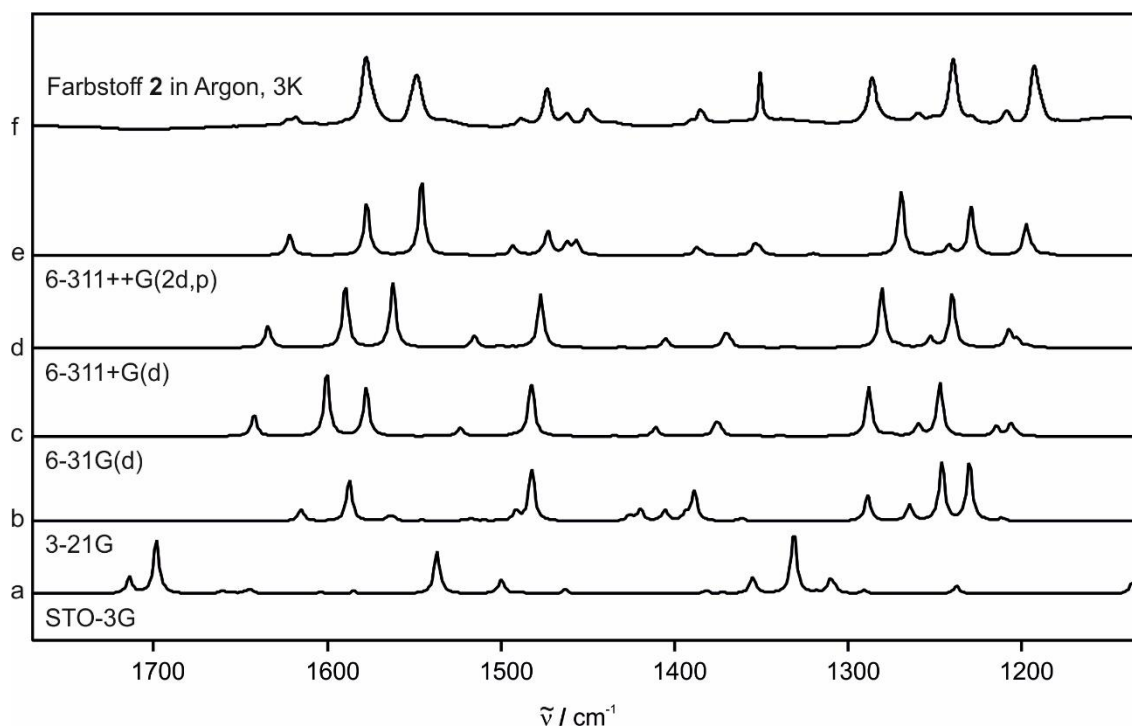


Abbildung 2.6. Berechnete IR-Spektren zu Farbstoff **2** über die B3LYP Hybrid-Methode^{78, 79}. Unter Verwendung von Basissätzen verschiedener Größe. Die Basissätze a) STO-3G, b) 3-21G(d), c) 6-31G(d) und d) 6-311+G(d) weichen vom experimentellen Spektrum f) in Argonmatrix ab. Erst durch das hinzufügen von Polarisationsfunktion für alle Wasserstoffatome e) 6-311++G(2d,p) wird dieses hinreichend reproduziert.

Orbital-Funktionen: Basissätze sind mathematische Funktionen, die verwendet werden, um die richtige Wellenfunktion jedes Atomorbitales des Moleküls mathematisch zu rekonstruieren. Dazu werden Gaussian-Typ Orbitale (GTO) verwendet. GTOs haben zwar nahe und weit weg vom Kern die falsche Form, aber beschreiben den Bereich der tatsächlichen Bindungslänge relativ gut. Sie können zudem linear kombiniert werden, um die genannten Abweichungen zu begrenzen und die Form zu verbessern, was zu STO-2G- oder STO-3G-Basissätzen führt. Diese haben zwar immer noch die falsche Form, aber nur nahe am Kern und ergeben linear kombiniert eine bessere Beschreibung im Bereich der tatsächlichen Bindungslänge. Das simulierte IR-Spektrum des Farbstoffes **2**

mit einem a) STO-3G-Basissatz, also einer Beschreibung der Kernorbitale durch eine GTO Funktion, die aus einer Linearkombination von 3 GTOs besteht, stimmt allerdings nicht annähernd mit dem gemessenen f) in Argon überein (Abb. 2.6).

DZ und TZ Split-Valenzsätze: Nur minimale Basissätze und eine einzige Orbitalfunktion für jedes besetzte Orbital zu verwenden hat den großen Nachteil, dass diese recht unflexibel sind und sich nicht vergrößern oder verkleinern können. Um dies zu kompensieren werden mehrere Orbitalfunktionen für die Beschreibung jedes besetzten Orbitals verwendet. Dies führt zu *double* - ζ (DZ) oder zu noch realistischeren *triple* - ζ (TZ) Orbitalbeschreibungen (Abb. 2.7).

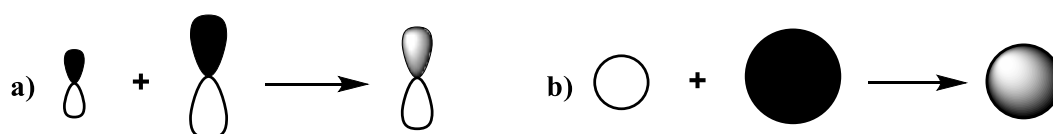


Figure 2.7. *double* - ζ (DZ) Beschreibung für ein a) p-orbital und b) s-orbital., die es den Orbitalen ermöglichen, sich auszudehnen oder zusammenzuziehen.

Die Verwendung mehrerer Orbitalfunktionen für jedes besetzte Orbital führt zu einer Verbesserung der Orbitalbeschreibung, aber multipliziert auch den Rechenaufwand. Dieses wird durch Split-Basissätze dadurch gelöst, dass lediglich flexible Valenzorbitale betrachtet und die eher statischen Kernorbitale ignoriert werden. Berechnungen zu Farbstoff **2** über einen 3-21G Basissatz zeigen den Einfluss dieser verbesserten Orbitalbeschreibung. Im Gegensatz zu STO-3G zeigt diese bereits erste Ähnlichkeiten zu dem gemessenen Spektrum aufgrund des Einflusses von variablen Orbitalen in Berechnungen zu **2** (Abb.2.6). Der 3-21G Basissatz beschreibt Valenzorbitale mit einem TZ aus zwei GTOs, einer Linearkombination aus drei GTOs und einer zusätzlichen Einzelfunktionen.

Polarisationsfunktionen: Die Verwendung von DZ und TZ verbessert die Orbitalbeschreibungen bereits deutlich. Allerdings könnten sich Orbitale nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihrer Form ändern. Um diese zu berücksichtigen, erfolgt die Mischung von s-Orbitalen mit p-Orbitalen und d-Orbitalen durch die

Verwendung von Polarisationsfunktionen. Diese räumen den Valenz-Orbitalen mehr Flexibilität ein und verbessern deren Beschreibung weiter (Abb. 2.8).

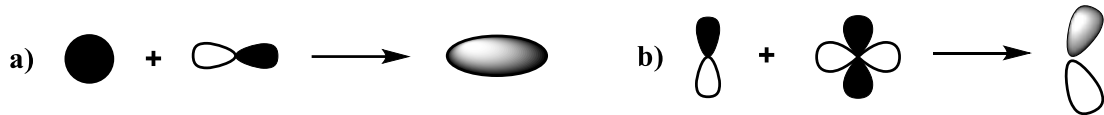


Figure 2.8. Gemischtes a) s- und p-Orbital und b) p- und d-Orbitale, zur Erhöhung der Flexibilität.

Das Hinzufügen zusätzlicher Polarisationsfunktionen für alle d-Orbitale der Nicht-Wasserstoffatome, c) und d), verbessert das berechnete IR-Spektrums von Farbstoff **2** ein weiteres Mal deutlich. Allerdings sind immer noch einige Unterschiede zum experimentellen Spektrum f) in Argon zu beobachten, welche hauptsächlich die Absorptionbanden der C–H Schwingungen betreffen. Erst durch das Hinzufügen einer Polarisationsfunktion für alle Wasserstoffatome, wie im Fall des e) 6-311G(2d,p) Basissatzes, erhält man ein berechnetes Spektrum welches das experimentelle vernünftig reproduzieren kann (Abb. 2.6).

6-311G(2df,2pd)

- Kernorbitale werden durch eine Linearkombination aus 6 GTOs beschrieben.
- Valenzorbitale werden durch eine TZ aus drei GTOs beschrieben, einer Linearkombination aus 3 GTOs, und zwei zusätzlichen Einzelfunktionen.
- Nicht-Wasserstoffatomen werden zwei d-orbitale Polarisationsfunktionen und Wasserstoffatomen eine p-Orbitale Polarisationsfunktion hinzugefügt.

Die kombinierte Verwendung mehrerer Orbitalfunktionen, Split-Basissets und Polarisationsfunktionen ergibt nun ein gutes und zuverlässiges Gesamtbild des Orbitalverhaltens, bei der die Orbitale in der Lage sind, ihre Größe und Form zu ändern und flexibel genug sind, um Farbstoff **2** adäquat zu beschreiben.

Berechnung von UV-Spektren: Zur Simulation der UV-Spektren des Reichardt-Farbstoffes **1** wird die ZINDO-Methode genutzt, welche 1973 von Zerner *et al.* eingeführt wurde um angeregte Zustände und damit elektronische Spektren zu reproduzieren.⁸¹ In Kombination mit dem PCM Model (Polarizable Continuum Model), welches gelöste Stoff in einen Hohlraum innerhalb des Lösungsmittelreaktionsfeldes und so das Lösungsmittel um Farbstoff **1** simuliert, untersuchten Caricato *et al.* im Jahre 2006 dessen Solvatochromie. Sie verwendeten verschiedene organische Lösungsmittel, darunter apolare (aliphatische und aromatische), schwach polare mit einem polarisierbaren Heteroatom (wie Aceton und DMSO und MeCN), protische polare (wie H₂O und MeOH), und chlorierte Lösungsmittel (wie CH₂Cl₂ und CHCl₃). Sie verwendeten jedoch keine zusätzlichen Lösungsmittelmoleküle, um auf diese Weise mögliche Wasserstoffbrückenbindung zu simulieren.⁸² 2012 simulierten sie so auch die Solvationshülle des Farbstoffs in ionischen Flüssigkeiten.⁷⁶ Sie wendeten dabei die CIS/PM6, die ZINDO-Methode, sowie auch TD-DFT an. Dabei wurde festgestellt, dass die berechneten E_T(30)-Werte der CIS/PM6 und TD-DFT Rechnungen die der experimentellen Werte weitgehend überschätzten, während ZINDO eine bessere Übereinstimmung ergab, und Abweichungen von nur bis zu 5 kcal/mol aufwies. 1994 verwendeten De Alecastro *et al.* das SCRF-Modell, eine Adaption von PCM, für Berechnungen der elektronische Spektren.⁴⁵ Ihre Berechnungen stimmten hervorragend mit den experimentellen Werten überein und lieferten eine genaue Beschreibung der Spektren in Lösungsmitteln unterschiedlichster Polarität. Die Kombination aus SCRF- und ZINDO-Methode stellt eine gute Methode da um die empirischen E_T(30)-Werte zu simulieren. Auch unsere Berechnungen zum *t*Bu-Derivat **2** von Farbstoff **1** zeigen ähnliche Resultate. CIS- und TD-Berechnungen geben die experimentellen Werte und den solvatochromen Effekt nicht annähernd wieder, während Rechnungen mit der kombinierten ZINDO und SCRF-Methode von experimentellen Werten nur um 1.7 kcal/mol (H₂O) und 0.5 kcal/mol (Gasphase) abweichen.

Kontinuum, Diskretes und Hybrides Solvatationmodell: Es gibt mehrere Möglichkeiten, um quantenmechanische Berechnungen von Molekülen in Lösungsmitteln durchzuführen.⁸³ Zum einen kann das zu berechnende Molekül in einem Kontinuum-Modell berechnet werden. In diesem Modell wird lediglich

ein Hohlraum, wie für das PCM Modell erklärt, um das Molekül erzeugt. Auf diese Weise erfährt das in den PCM Hohlraum eingebettete Molekül ausschließlich indirekte Interaktionen durch das Hohlraumkraftfeld. Zum anderen kann das Molekül im Diskreten Solvatationsmodell mit einzelnen Lösungsmittelmolekülen direkt auf quantenmechanischer Ebene berechnet werden um auf diese Weise direkte Interaktionen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, zu simulieren. Diese beiden Modelle können nun im Hybriden Solvatationsmodell kombiniert werden. Dies führt dazu, dass das zu berechnende Molekül den indirekten Einfluss des PCM Lösungsmittelkraftfeldes und zudem direkte Interaktionen mit einzelnen Lösungsmittelmolekülen erfährt. Für die exakte Rekonstruktion der experimentell gemessenen Spektren von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln sowie der Isolation in Matrizen ist das Hybride Solvatationsmodell essenziell (Kapitel 3.5). Die Nutzung von nur zwei diskreten Lösungsmittelmolekülen führt bereits zu einer qualitativ guten Beschreibung.

2.4 Wasser und H₂O-Eis

Wasser als fundamental wichtiges Lösungsmittel

Wasser als Lösungsmittel und dessen Eigenschaft der Polarität sind von entscheidender Wichtigkeit für die Evolution von Leben. Nicht nur ist ein flüssiges Medium, das es den Molekülen ermöglicht in engen Kontakt zu treten, essenziell um chemische Reaktionen zu ermöglichen, es ist auch unerlässlich für die Evolution des Lebens. Zudem schützt ein solches Medium mögliche evolutionäre Prozesse vor schweren planetaren Bombardements zu Beginn der Bildung neuer Sonnensysteme und auch vor konstanter kosmischer Strahlung während seiner weiteren Entwicklung.^{84, 85} Ein Vergleich verschiedener möglicher flüssiger Medien, wie H₂O, NH₃, und CH₄, zeigt, dass sich Wasser am besten für diese Aufgaben eignet. Nicht nur dominiert H₂O-Eis die meisten eisigen Objekte und ist fast überall im Sonnensystem zu finden. H₂O besitzt zudem die größte Polarität und damit den größten Bereich zwischen seinem Schmelz- und Siedepunkt bei gleichzeitig niedrigstem Molekulargewicht. Seine Polarität hemmt auch die Löslichkeit von Lipiden und ermöglicht somit die Bildung von

Membranen, die für die Entwicklung von Zellkompartimenten entscheidend sind. Darüber hinaus weist H₂O eine weitere entscheidende Eigenschaft auf, nämlich seine Dichteanomalie. Wasser besitzt seine größte Dichte bei 4 °C, was dazu führt, dass H₂O-Eis eine geringere Dichte hat als flüssiges Wasser.⁸⁶ Daraus ergibt sich ein entscheidender Aspekt für die Evolution des Lebens, da H₂O von oben gefriert und auf der flüssigen Phase schwimmt. Wasser ist in der Lage seinen flüssigen Zustand auch unter enormem Druck und bei enormen Temperaturen, Konditionen wie sie in der Tiefsee vorherrschen, aufrechterhalten und kann demzufolge sich entwickelndem Leben ermöglichen, selbst Eiszeiten und Schneeballphasen zu überleben, wie z.B. Archaeobakterien und Paramecium während des Präkambriums.^{87, 88} Daher stellt das H₂O-Eis des Sonnensystems auch ein sehr wichtiges Thema der Astrophysik⁸⁹ und Astrochemie dar.⁸⁴ Insbesondere die Jupitermonde Io, Europa, Ganymed und Calisto sind von besonderem Interesse, wobei angenommen wird, dass der Calisto-Mantel bis zu 50 % aus H₂O-Eis besteht.⁹⁰ Zudem ist es der Voyager-Raumsonde gelungen riesige Ozeane aus flüssigem Wasser unter ihren Eispanzern zu detektieren.⁹⁰⁻⁹²

Die verschiedenen Phasen von H₂O-Eis

Überall in unserem Sonnensystem findet man H₂O-Eis in verschiedenen stabilen Phasen, einschließlich seiner amorphen und kristallinen Form. Es ist bekannt, dass der Phasenübergang von H₂O-Eis durch Strahlungsprozesse⁹³ induziert werden kann. Dies geschieht unter anderem auf den Monden des Jupiters. Diese sind, ohne jeglichen atmosphärischen Schutz, der konstanten Bestrahlung seines Magnetfelds ausgesetzt, was sich auf die physikalischen Eigenschaften ihrer Eiskrusten auswirkt.^{2, 85} Dabei wird im hohem Maße der Prozentsatz der kristallinen Form, also die "Kristallinität" verändert.⁷ Insbesondere solvatisierte Elektronen in H₂O-Eis sind damit Schwerpunkte der astrochemischen Forschung.⁹⁴

H₂O-Eis liegt entweder in einer amorphen oder in einer kristallin hexagonalen und kubischen Struktur vor. Die adaptierte Struktur wird dabei durch die Temperatur, die während der Aggregation bei niedrigem Druck aus der Gasphase vorherrscht, bestimmt. Amorphes Eis formt dabei ein völlig ungeordnetes Netzwerk von H₂O-Molekülen mit willkürlicher Orientierung in der Eisstruktur aus. Es kann nach

seiner Dichte in amorphes Eis hoher Dichte (I_{ah} , HDA, $1,1 \text{ g/cm}^3$), welches sich bei Temperaturen unter 70 K bildet, und in amorphes Eis niedriger Dichte (I_{al} , LDA, $0,94 \text{ g/cm}^3$), welches zwischen 70 K und 120 K kondensiert, unterschieden werden. Die kristalline Form ist wesentlich definierter und orientierter als die amorphe und bildet sich bei einer Temperatur über 130 K. Demzufolge sind auch sämtliche intermolekularen Wechselwirkungen weitaus stärker ausgeprägt, und wie sich später noch in Messungen mittels Farbstoff **2** zeigen wird, ist kristallines Eis auch polarer als amorphes. In kristallinem Eis bildet jedes Sauerstoffatom jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten H_2O -Molekülen aus. Die hexagonale kristalline Phase (I_{ch}) ist die häufigste auf der Erde und bildet sich durch Kondensation oberhalb von 190 K. Die kubische kristalline Struktur (I_{cc}) kondensiert bei Temperaturen zwischen 130 K und 190 K. Sowohl die kubische als auch die hexagonale Struktur weisen eine Dichte von $0,92 \text{ g/cm}^3$ auf. Das Erwärmen von amorphem Eis führt zu einem Übergang in die kristalline kubische Struktur und weiteres Erwärmen der kubischen Form auf Temperaturen über 160 K induziert eine Umwandlung in die hexagonale Form. Alle genannten Übergänge sind thermisch irreversibel.⁹⁵ Da die verschiedenen Phasen von H_2O -Eis die auftretende Chemie verändern können, ist nicht nur die temperaturabhängige Bildung, sondern auch die genaue Kenntnis ihrer Phasenübergänge von Bedeutung. In Erwärmungsexperimenten wurde dabei festgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur zwischen 38 K und 80 K zu einem allmählichen I_{ah} - I_{al} -Übergang führt. Temperaturen zwischen 122 K und 136 K führen zur Bildung einer gespannteren, aber immer noch amorphen, I_{ar} -Phase. Eine Erhöhung der Temperatur zwischen 142 K und 160 K führt letztendlich zum Übergang zur kristallinen I_{cc} Eisstruktur. Innerhalb seiner kristallinen Struktur findet der letzte Übergang von I_{cc} zu I_{ch} im Bereich zwischen 160 K und 200 K statt. Es muss auch beachtet werden, dass die entsprechenden Übergänge zudem von der Aufheizrate des Eises abhängen.⁹⁶

2.5 Solvatisierte Elektronen

Elektronenbestrahlung von H₂O-Eis, wie im Fall des Eismondes Europa, dessen Eiskruste zudem N₂, CH₄ und CO enthält, kann chemische Reaktionen innerhalb des Eises auslösen, die zu strahlungsinduzierten Produkten wie Alkoholen, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Aminen, Nitrilen und Peroxiden führen, von denen einige für die präbiotische und biologische Chemie von großem Interesse sind.^{97, 98} Durch analoge Laborexperimente bei niedrigen Temperaturen unter Verwendung von UV-Bestrahlung konnte eine solche Generierung neuer chemischer Spezies belegt werden.⁹⁹ Um diese Prozesse zukünftig genauer zu untersuchen wurde im Zuge dieser Doktorarbeit eine zuverlässige und effektive Methode etabliert, um solvatisierte Elektronen aus elementarem Natrium in H₂O Matrizen zu generieren. Dies stellt die Grundlage für kommende Projekte innerhalb der Arbeitsgruppe über elektroneninduzierte chemische Reaktionen dar, die es zum Ziel haben, die katalytischen Eigenschaften und Reaktivitäten von Elektronen in H₂O-Eis detailliert mittels Matrixisolation^{73, 74} zu untersuchen.

1864 postulierten Weyl *et al.* erstmals die Existenz von solvatisierten Elektronen. Während ihrer Studien zu Metall-Ammonium-Komplexen bemerkten sie eine intensive Blaufärbung während einer Reaktion von elementarem Kalium und Natrium in flüssigem Ammoniak, die sie dem Vorhandensein solvatisierter Elektronen zuschrieben.¹⁰⁰ Elektronen gelten als die einfachsten Reduktionsmittel in der Chemie und spielen eine entscheidende Rolle in etlichen physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen. Fast hundert Jahre später führten Platzman *et al.* und Weiss *et al.* das Konzept des Polarons ein, einer chemisch aktiven Spezies, die sich nach Bestrahlungsexperimenten von H₂O bildete. Sie beschrieben das Polaron als freies Elektron, das nicht an ein bestimmtes Molekül gebunden, sondern von einer großen Anzahl an Lösungsmittelmolekülen umgeben ist.¹⁰¹ Im Jahre 1962 belegten Hart *et al.* dessen Existenz und nahmen das erste UV/Vis-Spektrum des hydratisierten Elektrons in Wasser und wässrigen Ammoniaklösungen nach Pulsradiolyse der Alkalicarbonate K₂CO₃, Cs₂CO₃ und Li₂CO₃ auf.^{102, 103} Sie beobachteten eine Absorptionsbande zwischen 500 nm und 800 nm mit Maximum nahe 700 nm und identifizierten diese als charakteristische Bande des e⁻_{aq}. Die Intensitäten

nahmen nach Zugabe kleiner Konzentrationen von Elektronenfängern wie O_2 und N_2O ab und ähnelten den berichteten Spektren zu experimentellen Untersuchungen in flüssigem Ammoniak von Douthit *et al.* aus dem Jahre 1960.¹⁰⁴ Diese stellten auch fest, dass die resultierenden Spektren, unabhängig vom verwendeten Alkalimetall, stets identisch sind, was ein Beleg dafür ist, dass das erzeugte Elektron nicht mehr mit dem Alkalimetall wechselwirkt, da in diesem Fall ein Unterschied in den Spektren zu sehen wäre. Da die molaren Absorptionswerte beim Maximum für Natrium höher sind, werden diese Elektronen folglich leichter entfernt als aus Kalium. Eine Erhöhung der Temperatur führte zu einer Verschiebung zu niedrigeren Energien, was darauf hindeutet, dass der Prozess der Anregung eines Elektrons in einem Hohlraum einen höheren Energiezustand beinhaltet. Dies entspricht ebenfalls dem von Ogg *et al.* im Jahre 1946 vorgeschlagenen Hohlraummodell.¹⁰⁵ Berechnungen von Jortner *et al.* zeigten, dass das Hohlraummodell für verdünnte Lösungen angemessen ist. Die beobachtete Absorptionsbande in Ammoniak ist auf den Übergang ($2p \leftarrow 1s$) zurückzuführen, wobei die Energie des 2p-Zustands niedriger ist als die eines freien Elektrons.¹⁰⁶ Die gleiche Zuordnung wurde von Clark *et al.* gemacht.¹⁰⁷ Nach dem Hohlraummodell ist das hydratisierte Elektron in einem Potentialschacht gefangen, der von polarisierten Wassermolekülen gebildet wird, die sich unter dem Einfluss der elektronischen Ladung orientieren. Bei tiefen Temperaturen kann diese Orientierung nicht auftreten und führt zu einem unterschiedlichen Potentialschacht. Im Jahre 1962 untersuchten Schulte-Frohlinde *et al.* 2 N Alkalihydroxide in organischen Gläsern bei 77 K.¹⁰⁸ Sie berichteten eine Blaufärbung des Glases und eine Absorptionsbande bei 575 nm für das solvatisierte Elektron nach Bestrahlung der Matrizen. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Douthit stellen sie fest, dass die Spektren unabhängig vom verwendeten Kation waren, was ebenfalls darauf hinweist, dass das Elektron nicht in Kontakt mit dem Alkalimetall steht.¹⁰⁴

Struktur von Solvatisierten Elektronen

Schulte-Frohlinde *et al.* verwendeten EPR-Spektroskopie um Alkalimetalle in H_2O -Eis zu untersuchen¹⁰⁸. Sie fanden ein asymmetrisches Spektrum mit einem

überlappenden Dublett für das Hydroxylradikal, wie es nach der Bestrahlung von H_2O üblich ist,^{109, 110} und ein Singulett für das freie Elektron. Zudem war das Eis blau verfärbt. Nach Erwärmen der Matrix auf 100 K verschwanden beide Signale und die Blaufärbung aufgrund der Diffusion des Hydroxylradikals. EPR-Spektren von Blandamer *et al.* aus dem Jahre 1960 von 10- und 20-molarem Natrium- und Kaliumhydroxid bei 77 K identifizierten einen g-Faktor von etwa 2 für alle Systeme und Linienbreiten im Bereich von 17 Gauß für Natrium und 11,5 Gauß für Kalium.¹¹¹ Im Jahre 1964 erzeugten Bennet *et al.* dünne Schichten von Natrium- und Kaliumatomen direkt auf Wassereis und deuteriertem Eis, das auf einer Temperatur von 77 K gehalten wurde.¹¹² Die Wechselwirkungsspektren für Natrium und Kalium mit Wasser waren identisch. Da die Alkalisierung keinen Einfluss auf die Linienbreite oder den g-Wert hatte, schien seine Wechselwirkung mit dem Elektron vernachlässigbar. In H_2O -Eis wird eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur gemessen, welche sich bei 140 K in 5 Hyperfeinlinien auflöste, während deuteriertes Wasser überhaupt keine Hyperfeinstruktur zeigt. Das Elektron befindet sich also in einem wohldefinierten Hohlraum, der direkt mit den Protonen der umgebenden Wassermoleküle wechselwirkt, was mit dem Hohlraummodell von Ogg übereinstimmt.¹⁰⁵

Isolation von Natrium in Edelgasen

Im Jahre 1978 veröffentlichten Balling *et al.* Absorptionsspektren von Natrium in Edelgasmatrizen bei 10 K.¹¹³ Sie fanden zwei charakteristische und intensive Absorptionsbanden, die eine definierte Tripletstruktur aufweisen. Sie stellten zudem fest, dass nach Erwärmen der Matrix eines der Triplets verschwand und schlossen daraus, dass die unterschiedlichen Absorptionsbanden ein Resultat der Isolierung in verschiedenen Matrixgitterstellen sind. Die Triplets befinden sich zwischen 536-554 nm und 578-595 nm in Argon und sind dem 3s-3p-Übergang von Natrium zugeschrieben. In Xenon und Krypton liegen diese Banden ebenfalls nahe beieinander, überlappen sich aber in höherem Maße als es in Argon der Fall ist.

3 Solvatochromie von Pyridinium-N-Phenolaten

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird die Polarität von Wasser, genaugenommen die jeweiligen Kontributionen der verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen des Lösungsmittels zur gesamten Polarität über einen solvatochromen Pyridinium-N-Phenolatfarbstoff untersucht. Der wohl bekannteste und damit am besten untersuchte Farbstoff zur empirischen Polaritätsbestimmung aus dieser Klasse ist der Reichardt-Farbstoff **1**.³⁶ Über diesen wurden $E_T(30)$ -Werte, empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität, für bereits mehr als 360 organische Lösungsmittel und eine Vielzahl binärer Lösungsmittelgemische ermittelt. Darauf basierend wurde die $E_T(30)$ -Skala der empirischen Lösungsmittelpolarität etabliert.¹ Um nun allerdings das Ausmaß zu untersuchen, in welchem direkte Wechselwirkungen in Relation zu indirekten zur gesamten Polarität beitragen und damit einhergehend Mikro- und Makrosolvatation gegeneinander abzuwägen, wird die Matrixisolationstechnik verwendet.^{73, 74} Diese ermöglicht es, einzelne **2**...H-OH Komplexe in inertem Argon zu isolieren, spektroskopisch zu untersuchen, und anschließend gegen die komplette Hydratation in Wasser vergleichend auszuwerten.^{73, 74} Zudem können mit dieser Methode $E_T(30)$ -Werte auf Edelgase und leicht flüchtige Gase erweitert werden. Allerdings ist es notwendig ein Derivat zu verwenden, da das Molekulargewicht von Farbstoff **1** für die Sublimation bei 10^{-6} mbar (551,67 g/mol, 72 Atome) zu groß ist. Zudem ist es wichtig, dass der solvatochrome Effekt des Derivates mit dem des Reichardt-Farbstoffs **1** korreliert, damit sämtliche Ergebnisse übertragbar sind. Dazu wurde das *t*Bu-Derivat **2** gewählt (Abb. 3.1).

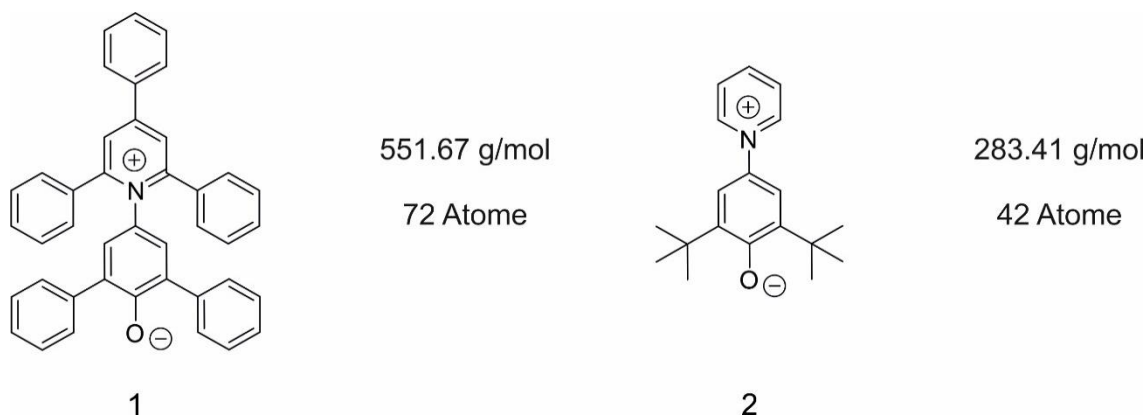


Abbildung 3.1. Reichardt-Farbstoff **1** und das hier verwendete und untersuchte *t*Bu-Derivat **2**.

Farbstoff **2** besitzt ein Molekulargewicht von 283,41 g/mol, 51,4 % des Reichardt-Farbstoffs **1**. Er besitzt 46 Atome, was zu 132 Schwingungsfrequenzen (Schwingungsmoden für nichtlineare Moleküle = $3n-6$) und damit vereinfachten Spektren im Vergleich zu **1** mit 210 Schwingungsfrequenzen führt. Farbstoff **2** wurde gemäß der von Ried *et al.* und Sander *et al.* veröffentlichten Synthesevorschriften synthetisiert.^{68, 69} Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich mit den in der Literatur verfügbaren NMR- und IR-Daten.⁶⁹ Zuerst wurde Farbstoff **2** jedoch in organischen Lösungsmitteln bei RT untersucht um seine solvatochromen Eigenschaften und eine mögliche Korrelation zu Farbstoff **1** zu ermitteln. Anschließend erfolgte die Isolation in Argonmatrizen, um auf diese Weise die empirische Polarität und Struktur in einer inerten Umgebung untersucht werden. Des Weiteren stellt Argon das Referenz-Lösungsmittel für anschließende Untersuchungen in H₂O-dotierten Argon/H₂O Matrizen dar, durch welche dann der Beitrag einzelner **2**...H-OH Komplexe ermittelt werden konnte, um Einblicke in die Mikrosolvatation von Wasser zu erhalten. Zum Schluss wurde ein Vergleich mit einer 100% H₂O-Matrix gezogen und die Erkenntnisse der Mikrosolvatation wurden mit der Makrosolvatation, also die komplette Hydratation in H₂O, zu verglichen.

3.1 Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln bei RT

UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln bei RT

Zur Untersuchung der solvatochromen Eigenschaften von Farbstoff **2** wurden UV/Vis-Spektren in organischen Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten bei RT aufgenommen. Bis auf hoch unpolare Lösungsmittel, wie aliphatische Verbindungen, sind Betain-Farbstoffe in fast allen Lösungsmitteln löslich (**Abb. 3.2**). Da Betaine allerdings thermochrome² Verbindungen sind, wurden sämtliche Spektren bei derselben Temperatur von 20°C aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel reichen dabei von H₂O als polarstem, bis CHCl₃ als unpolarstem der Messreihe und decken den Bereich von hoch polaren HBD (H₂O, MeOH, EtOH), über polare nicht-HBD (Aceton, DMSO, MeCN) bis hin zu wenig polaren nicht-HBD (CH₂Cl₂, CHCl₃) Lösungsmittel ab.

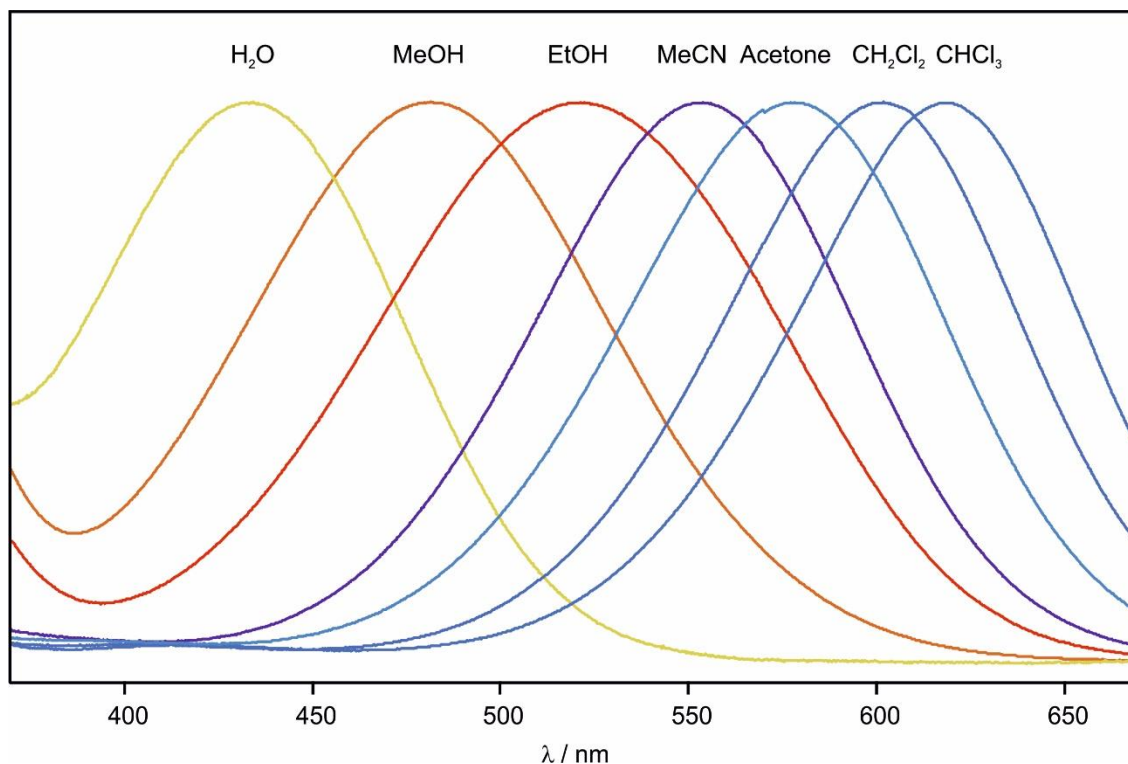


Abbildung 3.2: UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei RT und die Position der intramolekularen Ladungstransfer-Absorptionsbande. Die benutzten Lösungsmittel sind H₂O, MeOH, EtOH, MeCN, Aceton, CH₂Cl₂ und CHCl₃.

Die Positionen der Ladungstransfer-Absorptionsbanden von **2** in organischen Lösungsmitteln erstrecken sich über den gesamten sichtbaren Bereich des UV-Spektrums. Die Positionen aller Banden wurden notiert und die entsprechenden molaren Übergangsenergien und sämtliche E_T-Werte über Gl. 2.1 berechnet:

$$E_T (\text{kcal/mol}^{-1}) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = Z \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die errechneten E_T-Werte von **2** wurden mit den berichteten E_T(30)-Werten für **1**⁵⁷, ebenfalls bei 20°C, tabellarisiert (Tab. 3.1). Beide Farbstoffe besitzen große Absorptionsbereiche und besitzen starke solvatochrome Eigenschaften. Der Absorptionsbereich für **2**, zwischen H₂O und CHCl₃, beträgt 185 nm und ist damit kleiner als der für **1** mit 278 nm. Alle Absorptionsbanden für **2** sind in Relation zu **1** blauverschoben. In H₂O liegt diese um 20 nm nach 433 nm und in CHCl₃ um 113 nm nach 618 nm blauverschoben vor. Generell verschieben Substituenten,

die stabilisierend auf den zwitterionischen Betain-Charakter wirken, Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen, während solche, die ihn destabilisieren, diese zu längeren Wellenlängen rotverschieben.⁵⁷ Die elektronenspendenden *t*Bu-Substituenten in *o*-Position von **2** stabilisieren den Betain-Charakter und damit den Grundzustand über einen isomeren +I-Effekt.

Tabelle 3.1: Position der Ladungstransfer-Absorptionsbanden und molaren Übergangsenergien für Reichardt-Farbstoff **1** und das *t*Bu-Derivat **2** in organischen Lösungsmitteln bei RT (20 °C).

Lösungsmittel	Reichardt-Farbstoff 1 ⁵⁷		Farbstoff 2	
	Absorption (nm)	E _T (30) (kcal mol ⁻¹)	Absorption (nm)	E _T (kcal mol ⁻¹)
H ₂ O	453	63.1	433	66.0
MeOH	516	55.4	483	59.2
EtOH	551	51.9	521	54.9
MeCN	627	45.6	553	51.7
DMSO	634	45.1	555	51.5
Aceton	678	42.2	578	49.5
CH ₂ Cl ₂	702	40.7	601	47.6
CHCl ₃	731	39.1	618	46.3
Δ(CHCl ₃ –H ₂ O)	-278	24.0	-185	19.7

Die berechneten E_T-Werte von **2** wurden mit den in der Literatur berichteten E_T(30)-Werten von **1** in einem linearen Korrelationsdiagramm gegeneinander aufgetragen (Abb. 3.3). Die Steigung der Korrelationsgeraden liegt bei 0.79. Somit stellt das hier untersuchte *t*Bu-Derivat **2** einen weniger sensitiven empirischen Indikator für Lösungsmittelpolaritäten dar als Reichardt-Farbstoff **1**. Die Abweichung der linearen Korrelation ist allerdings mit einem Wert von R² = 0.99 vernachlässigbar klein, was bedeutet, dass beide Farbstoffe, trotz unterschiedlicher Sensitivität, perfekt miteinander korrelieren. Da **2** zudem problemlos unter Matrixisoliationsbedingungen isolierbar ist (Kapitel 3.2, Abb. 3.4), stellt dieser Farbstoff ein ideales Derivat für die Untersuchung über die Matrixisolationstechnik dar. Die Ergebnisse aller Experimente zu dem genutzten *t*Bu-Derivat können also mit denen bereits für Reichardt-Farbstoff **1** gefundenen Ergebnissen verglichen und auf diesen übertragen werden. Dies ist insbesondere

dahingehend interessant, da mittels **2** gefundene E_T -Werte für leicht flüchtige Gase und für Komplexe mit nur einem einzigen Lösungsmittelmolekül in inerter Umgebung gemessen werden können, was bislang für die Klasse der Pyridinium-N-Phenolate nicht möglich war. Auch sämtliche in dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnisse zu Mikro- und Makrosolvatation sind adaptierbar.

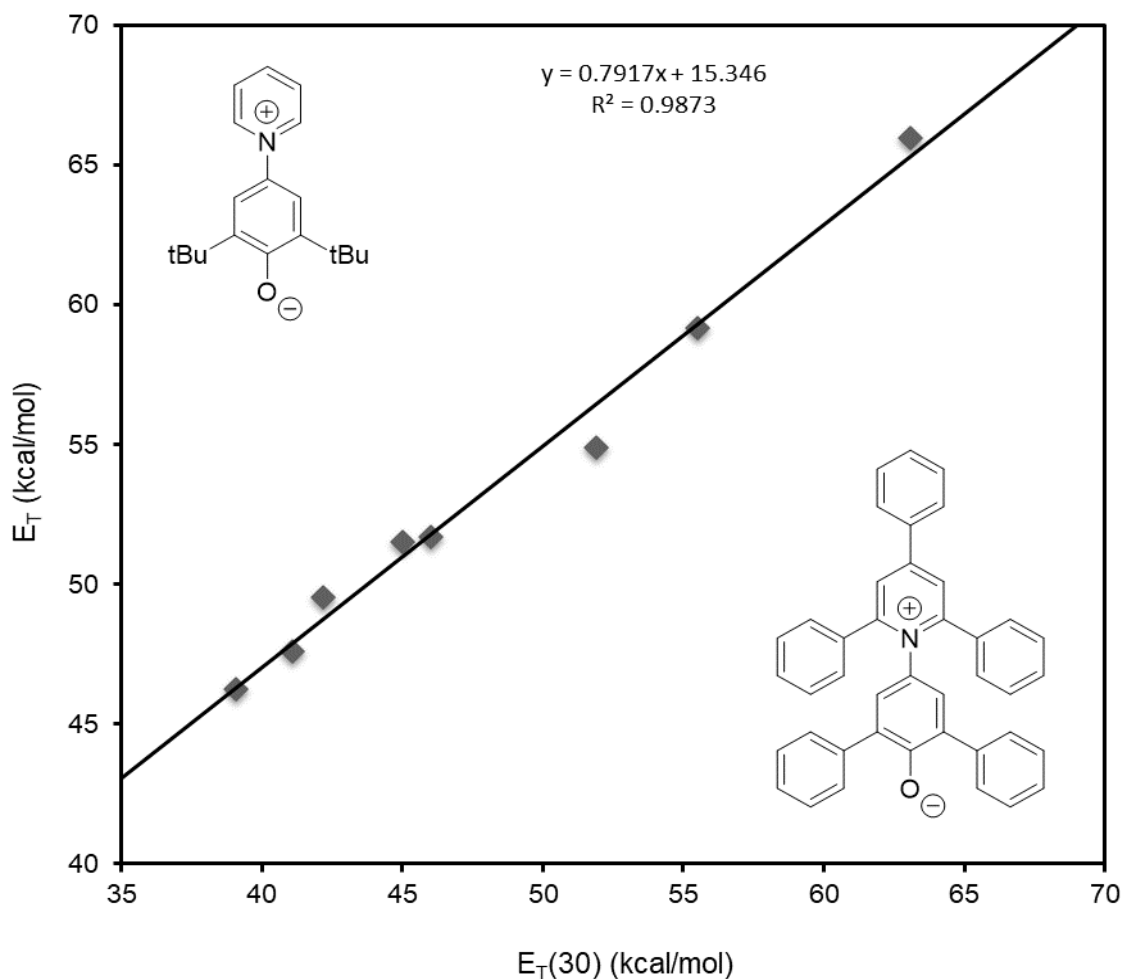


Abbildung 3.3: Lineare Korrelation zwischen $E_T(30)$ -Werten des Reichardt-Farbstoffs **1** und den E_T von Farbstoff **2**. Korrelationsgleichung: $E_T = 0.79 \times E_T(30) + 15.34$ (7 Datenpunkte, $R^2 = 0.99$).

IR-Spektren von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln bei RT

Um etwas über die Struktur von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln zu erfahren und um zu verstehen, inwieweit diese mit den gemessenen empirischen Polaritäten in selbigen zusammenhängt oder korreliert werden kann, wurden zu

den bereits gemessenen UV/Vis-Spektren auch IR-Spektren in den jeweiligen organischen Lösungsmitteln aufgenommen (Abb. 3.4).

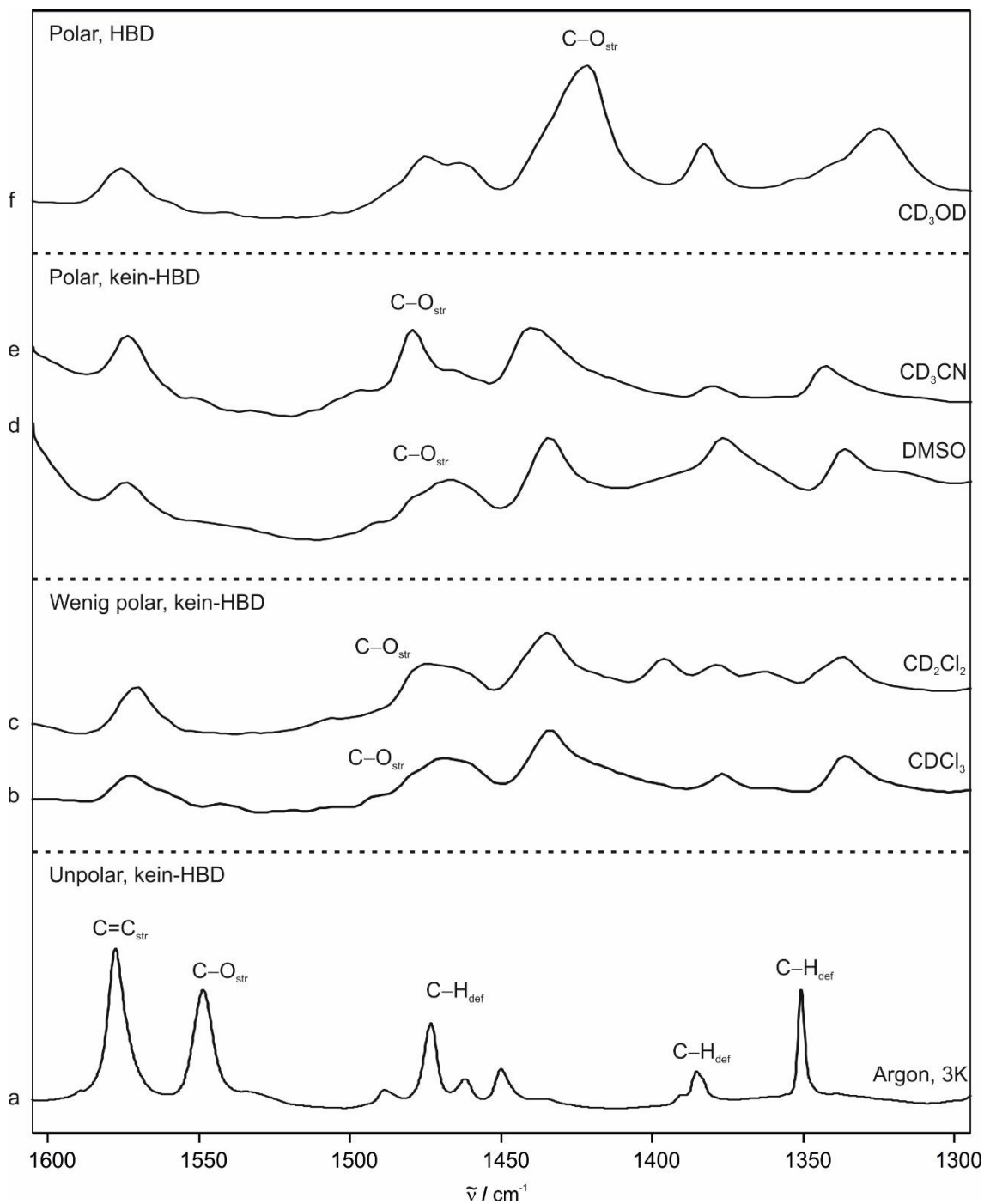


Abbildung 3.4: IR-Spektren von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln (RT) und die anhand DFT-Rechnungen zugeordneten Positionen der C–O Streckschwingung. Die Lösungsmittel sind gemäß der Klassifizierung nach Lösungsmittelpolarität von Katrizky *et al.* in Gruppen eingeteilt.^{27, 28} Diese ergeben sich aus den wenig polaren nicht-HBD (CD_2Cl_2 , CDCl_3), polaren nicht-HBD ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, CD_3CN), und polaren HBD (CD_3OD) Lösungsmitteln.

Die Löslichkeit von Farbstoff **2** in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexane und CCl_4 , war für die Aufnahme von IR-Spektren nicht ausreichend. Allerdings wird Argon, und damit auch die Isolation von **2** in Argon bei 3 K (Kapitel 3.2, Abb. 3.4), als unpolares Lösungsmittel angesehen und zum Vergleich herangezogen. Zudem war es aufgrund der geringen Löslichkeit nicht möglich ein Spektrum in D_2O aufzunehmen. Spätere Messungen in 100 % H_2O Matrizen zeigen allerdings, dass das resultierende IR- Spektrum dem gemessenen in CD_3OD sehr ähnlich ist. Diese Experimente in Argon (Kapitel 3.2) und H_2O Matrizen (Kapitel 3.4) werden später noch genauer diskutiert. Alle verwendeten organischen Lösungsmittel waren vollständig deuteriert um sämtliche C–H Deformationsschwingungen des Lösungsmittels aus dem für die Untersuchung relevanten Spektralbereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} zu verschieben, da diese sonst mit dem Spektrum überlappen würden. Alle gezeigten IR- und UV/Vis-Spektren in organischen Lösungsmitteln bei RT wurden zudem hintergrundkorrigiert. Ein wichtiger indikativer Wert für den Einfluss von direkten Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich aus der Position der C–O Streckschwingung. Allein anhand der gemessenen Spektren in organischen Lösungsmitteln war es allerdings schwierig, die genaue Position der C–O Streckschwingungen zu ermitteln, da sich diese in allen Fällen im selben spektralen Bereich befinden, in denen auch die Farbstoff-eigenen C–H Deformationsschwingungen zu finden sind und es zudem noch zu hinderlichen Frequenzkupplungen kommt. Die gezeigte Zuordnung wurde daher anhand der berechneten Spektren ermittelt, welche ebenfalls noch später in dieser Arbeit genauer behandelt werden (Kapitel 3.6).

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen einige entscheidende Trends. Im Einklang mit der von Katrizky *et al.*^{27, 28} festgesetzten Klassifizierung von Lösungsmitteln nach Polarität ist für Farbstoff **2** eine Einordnung der gemessenen C–O Streckschwingungen in dieselben Klassen zu beobachten. Diese ergeben sich aus den wenig polaren und nicht-HBD (CD_2Cl_2 , CDCl_3), polaren und nicht-HBD (DMSO, CD_3CN), und polaren HBD (CD_3OD) Lösungsmitteln. Allerdings fällt auf, dass die gesamte Verschiebung der Ladungstransfer-Absorptionsbereich zwischen MeOH und CHCl_3 mittels UV/Vis-Spektroskopie (Tab. 3.1) beträgt 135 nm und die gemessenen Banden sind

relative gleichmäßig über diesen Bereich verteilt. Ohne MeOH, als starken HBD, wird dabei bereits ein Bereich von 97 nm abgedeckt. Im Gegensatz dazu befinden sich die Positionen der C–O Streckschwingungen für die nicht-HBD bildenden Lösungsmittel allerdings allesamt in einem ähnlichen Bereich und nur MeOH weicht mit einer stärkeren Rotverschiebung ab. Dies ist im Einklang mit Beobachtungen, dass im Gegensatz zu protischen dipolaren Molekülen die Assoziation aprotischer dipolarer Lösungsmittel, wie DMSO, Aceton oder MeCN, auf unspezifischen Dipol-Dipol Wechselwirkungen basiert und zu deutlich schwächeren intramolekularen Wechselwirkungen führt.²¹ Innerhalb der nicht-HBD bildenden Lösungsmittel ist allerdings zu erkennen, dass die weniger polaren, wie CHCl₃ und CH₂Cl₂ und die polaren, wie DMSO und MeCN getrennte, wenn auch nah beieinander liegende Bereiche abdecken. Dies belegt, dass die C–O Streckschwingung ein schlechter Indikator ist, um Polaritätsrelationen zu postulieren. Dies indiziert, dass hauptsächlich indirekte Wechselwirkungen für die empirische Polarität der Lösungsmittel entscheidend sind, welche mittels Farbstoff **2** bestimmt werden. Allerdings lässt sich nicht erschließen, ob spezifische Wechselwirkungen zwischen Farbstoff **2** und seiner primären Solvation oder zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander durch die damit verbundene Selbstinduktion der Hauptgrund für die gesamte gemessene Polarität sind. Die gleichmäßige Verteilung der Ladungstransfer-Absorptionbanden (Abb. 3.2) deutet auf Letzteres hin. Dies würde auch die deutliche Blauverschiebung der C–O Streckschwingung in Argonmatrizen in Relation zu den organischen Lösungsmitteln erklären. Wie sich später noch herausstellt, ist dies tatsächlich der Fall (Kapitel 3.3, 3.4). Auch zeigt sich noch, dass die Position der C–O Streckschwingung hauptsächlich vom adaptierten Pyr-Phe Torsionswinkel von **2** im jeweiligen Medium abhängt. Dieser erhöht sich in Lösungsmitteln steigender Polarität kontinuierlich. Da die Carbonylgruppe an der Konjugation mit beiden aromatischen Ringsystemen beteiligt ist, führt eine Erhöhung des Torsionswinkels zur Bindungs-Schwächung und einer Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Dieser Sachverhalt wird später noch mittels Strukturberechnungen zu Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln genauer untersucht werden (Kapitel 3.5).

3.2 Farbstoff 2 in Argonmatrix

IR-Spektrum vom Farbstoff 2 in Argonmatrix

Farbstoff **2** wurde in einer Argonmatrix isoliert und ein IR-Spektrum wurde aufgenommen. Dafür wurde **2** in einem Sublimationsofen auf 175 °C erhitzt und zusammen mit einem Argon Gasstrom für 30 min auf einem auf 3 K gekühltem spektroskopischen Fenster abgeschieden. Ein Vergleich der Spektren in Argon bei 3 K und ohne jegliche Matrix zeigte bereits, dass mittels Matrixisolation deutlich schmalere und schärfer aufgelöste Absorptionsbande erhalten werden, da jegliche Rotationen der isolierten Moleküle auf diese Weise verhindert werden (Abb. 2.5). Dies ermöglicht zudem auch eine feinere und detailliertere Analyse sämtlicher matrixisolierter Spektren. Zudem wurde Farbstoff **2** in Gasphase über die B3LYP Hybrid-Methode^{78, 79} mit einem relativ große, großem 6-311++g(2d,p) Basissatz und empirischer D3-Dispersionskorrektur berechnet⁸⁰ und mit dem experimentellen Spektrum in Argon verglichen (Abb. 3.5).

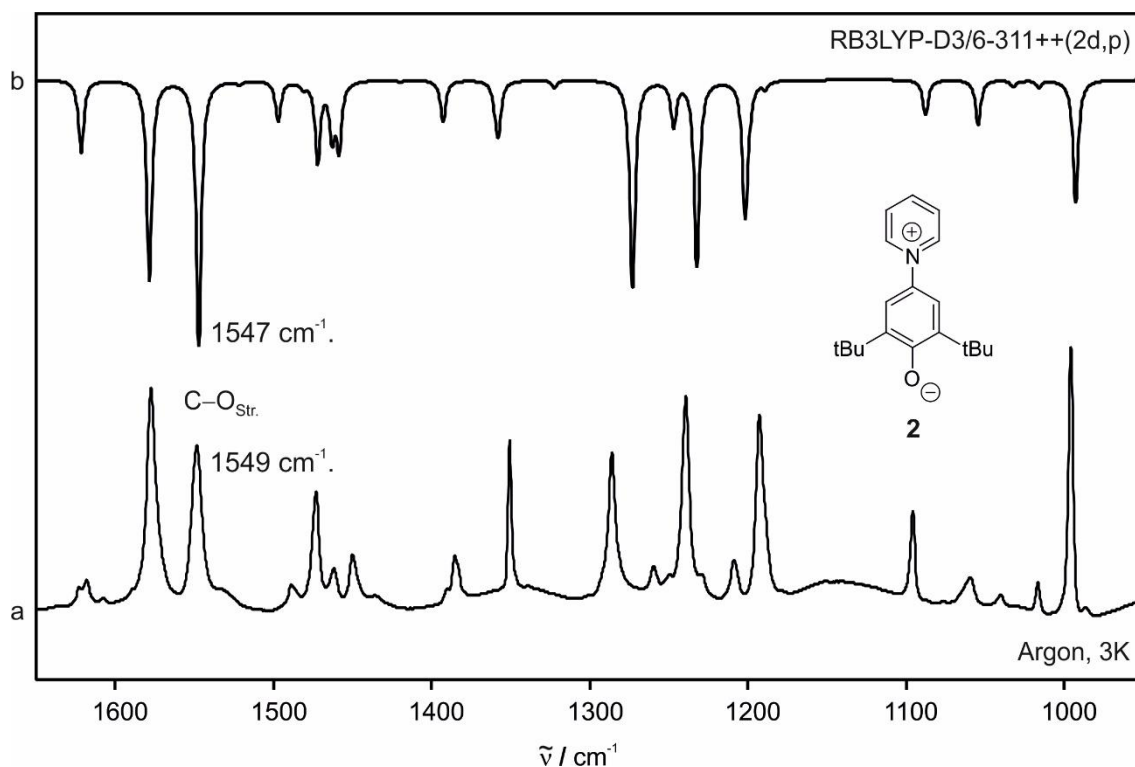


Abbildung 3.5: IR-Spektren von Farbstoff **2** a) isoliert in Argon bei 3 K und b) berechnet auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene mit zusätzlicher Frequenzkorrektur von 0.975. Die experimentelle C–O Streckschwingung liegt bei 1549 cm^{-1} und die berechnete bei 1549 cm^{-1} .

Das Spektrum von **2** in Argon wurde durch quantenmechanische Rechnungen mit sehr guter Übereinstimmung reproduziert und die Absorptionsbanden konnten eindeutig den zugehörigen Schwingungen zugeordnet werden (Kapitel 3.4, Tab. 3.4). Die experimentelle C–O Streckschwingung von Farbstoff **2** wurde in Argon bei 1549 cm^{-1} gefunden und ist mit der berechneten bei 1547 cm^{-1} fast identisch. Die Matrix wurde auf 45 K erwärmt und für eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten, um die Position der C–O Streckschwingung von **2** ohne Isolation in Matrix zu bestimmen (Abb. 3.6).

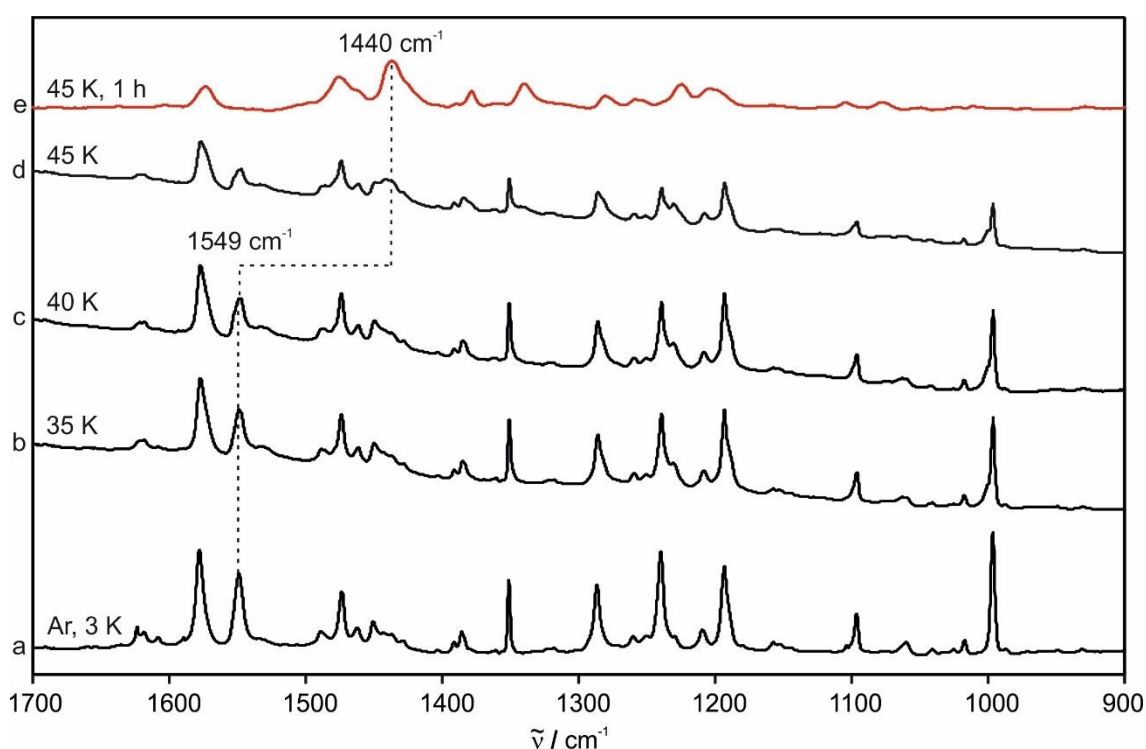


Abbildung 3.6: IR-Spektrum von Farbstoff **2** in einer Argonmatrix bei a) 3 K . Das Erwärmen auf 45 K für eine Stunde und das evaporieren der Argonmatrix resultiert in e) Spektrum zu **2** isoliert ohne Matrix. Die C–O Streckschwingung verschiebt sich dabei von 1549 cm^{-1} nach 1440 cm^{-1} .

Nach Erwärmen auf 45 K verliert die Absorptionbande der C–O Streckschwingung bei 1549 cm^{-1} an Intensität, während sich gleichzeitig eine Absorptionbande bei 1440 cm^{-1} ausbildet. Nach einer Stunde bei 45 K e) ist die Argonmatrix vollständig evaporiert und das resultierende Spektrum ist mit dem von **2** isoliert ohne Matrix identisch (Abb. 2.5). Es ist auch zu erkennen, dass nun die Bande bei 1440 cm^{-1} , welche bereits langsam durch das vorherige Erwärmen

auf 45 K gebildet, wurde nun vollständig ausgebildet ist. Sie ist zudem die intensivste des gesamten Spektrums. Damit wurde die C–O Streckschwingung von Farbstoff **2**, isoliert ohne jegliche Matrix, auf 1440 cm^{-1} bestimmt. Sie liegt damit genau zwischen denen von polaren-HBD und denen der polaren und unpolaren nicht-HBD Lösungsmitteln (Abb. 3.4).

UV/Vis-Spektrum vom Farbstoff **2** in Argon

Zur Bestimmung der empirischen Polarität von Argon durch Farbstoff **2** wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 3.6). Eine erste Rechnung über eine Erweiterung der Gasphasenschätzung für den Reichardt-Farbstoff **1**, mit einem $E_T(30)$ von 27.1 kcal/mol , über Gl.2.1 würde für Farbstoff **2** zu einem E_T Wert von 37.0 kcal/mol führen. Dies entspricht einer Absorptionsbande bei 773 nm .

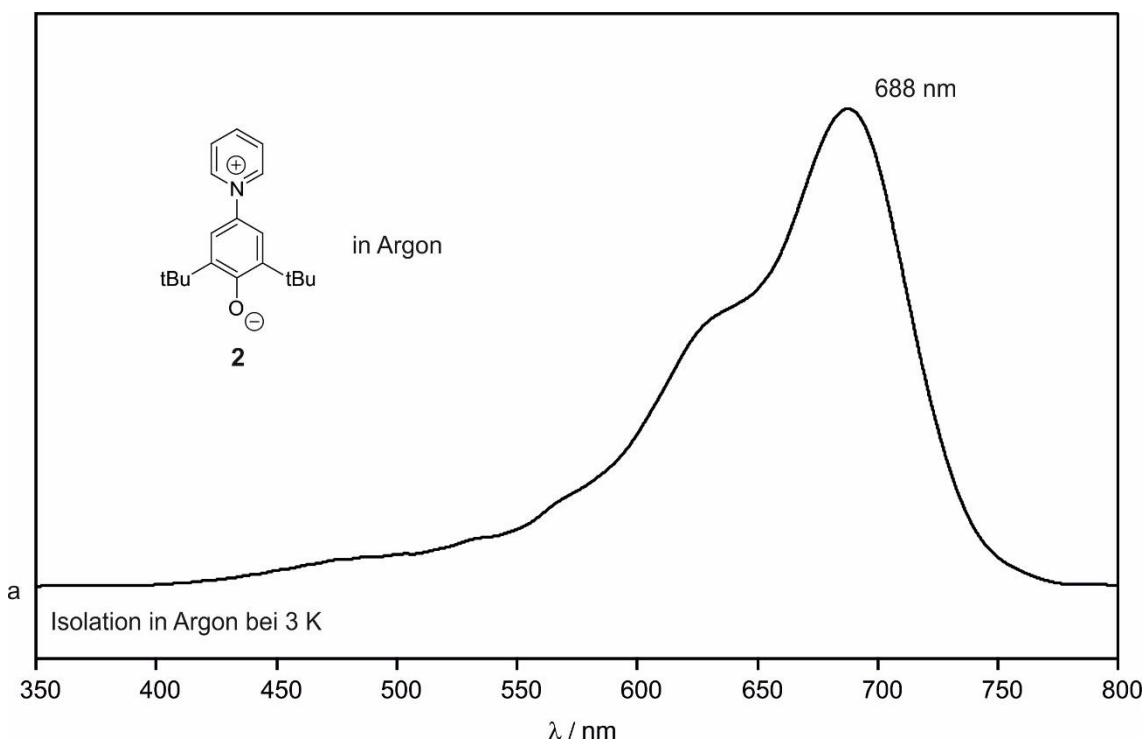


Abbildung 3.6: UV/Vis-Spektrum von Farbstoff **2** in Argon bei 3 K. Die Ladungstransfer-Absorptionsbande liegt bei 688 nm.

Die experimentelle Absorptionsbande liegt bei 688 nm. Verglichen mit der Absorptionsbande von CHCl_3 bei 618 nm bei Raumtemperatur (Tab. 3.1) ist dies eine drastische bathochrome Verschiebung. Auch wurde in keinem der mittels

Farbstoff **2** untersuchten organischen Lösungsmittel eine Absorptionbande im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} beobachtet (Abb. 3.4). Insgesamt verdeutlicht dies den höchst unpolaren Charakter des Edelgases. Zudem zeigt der Vergleich des experimentellen mit dem berechneten Spektrum sehr eindeutig, dass die Isolierung und Beschreibung eines einzelnen Moleküls in Argon dem eines Moleküls in Gasphase erstaunlich nahekommt (Abb. 3.5). Es wurden anstelle von Gasphasenberechnungen auch Berechnungen in PCM-Modellen wie Argon versucht, aber es wurde festgestellt, dass das in Gaussian implementierte PCM Modell die Polarität von Edelgasen generell überschätzt (Kapitel 3.5). Da das experimentelle Spektrum der Isolation in Argon und auch der H_2O -dotierten Matrizen im weiteren Verlauf dieser Arbeit in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Rechnungen in Gasphase ist, wird für alle zukünftigen Rechnungen das Gasphasenmodell verwendet.

3.3 Mikrosolvatation in 0.5 %, 1 % und 5% H_2O -dotierter Matrix

Um die Mikrosolvatation von Farbstoff **2** in Lösungsmitteln und vor allem in Wasser zu verstehen, wird dieser in 0.5 %, 1 % und 5 % H_2O gedopten Argonmatrizen isoliert und sowohl mittels IR- als auch UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Matrixisolation ermöglicht zum einen die Bildung einzelner **2**...H-OH-Komplexe mit nur einem einzigen H_2O Molekül und die weitere Bildung von Komplexen mit jeweils zwei H_2O Molekülen nach Aggregation in höher dotierten Matrizen und zum anderen können die genannten Komplexe in einer inerten Edelgasumgebung isoliert werden, in welcher die jeweiligen Komplex-Wechselwirkungen weitestgehend von Wechselwirkungen mit dem restlichen Lösungsmittel unbeeinflusst sind. Die Struktur von **2** wird in den entsprechenden Matrizen mittels IR-Spektroskopie untersucht und mit der jeweiligen Änderung der empirischen Polarität durch UV/Vis-Spektroskopie in Zusammenhang gesetzt. Dies ermöglicht einen genaueren Einblick und ein qualitatives Verständnis der Mikrosolvatation von Farbstoff **2** in Wasser. Im Anschluss wird in einer 100% H_2O -Matrix die Makrosolvatation untersucht und mit der Mikrosolvatation verglichen.

Farbstoff **2** in 0.5 % H₂O-dotierter Argonmatrix

Für die Deposition einer 0.5 % H₂O gedopten Argonmatrix wurde Farbstoff **2** in einem Sublimationsofen auf 175 °C erhitzt und mit 0.5 % H₂O gedoptem Argongas für eine Stunde bei 3 K abgeschieden. Ein IR-Spektrum wurde aufgenommen und anschließend für 10 min auf 25 K erwärmt (Abb. 3.7). Das Depositionsspektrum in 0.5% H₂O gedopter Argonmatrix zeigt die Position der C–O Streckschwingung für Farbstoff **2** bei 1549 cm⁻¹, was identisch mit der Position in 100% Argon ist (Abb. 3.5). Bei 1532 cm⁻¹ ist bereits eine Absorptionsbande erkennbar. Das Erwärmen der Matrix auf 25 K führt zu einer Verkleinerung der Absorptionsbande bei 1549 cm⁻¹ bei gleichzeitiger Vergrößerung der Absorptionsbande bei 1532 cm⁻¹. Dies ist auf die Ausbildung von **2**⋯H–OH-Komplexen zwischen Farbstoff **2** mit jeweils einem H₂O Molekül zurückzuführen. Die Ausbildung dieser Wasserstoffbrückenbindung verlängert den C–O Bindungsabstand der Carbonyl-Gruppe und führt dementsprechend zu einer Rotverschiebung der C–O Streckschwingung um 17 cm⁻¹.

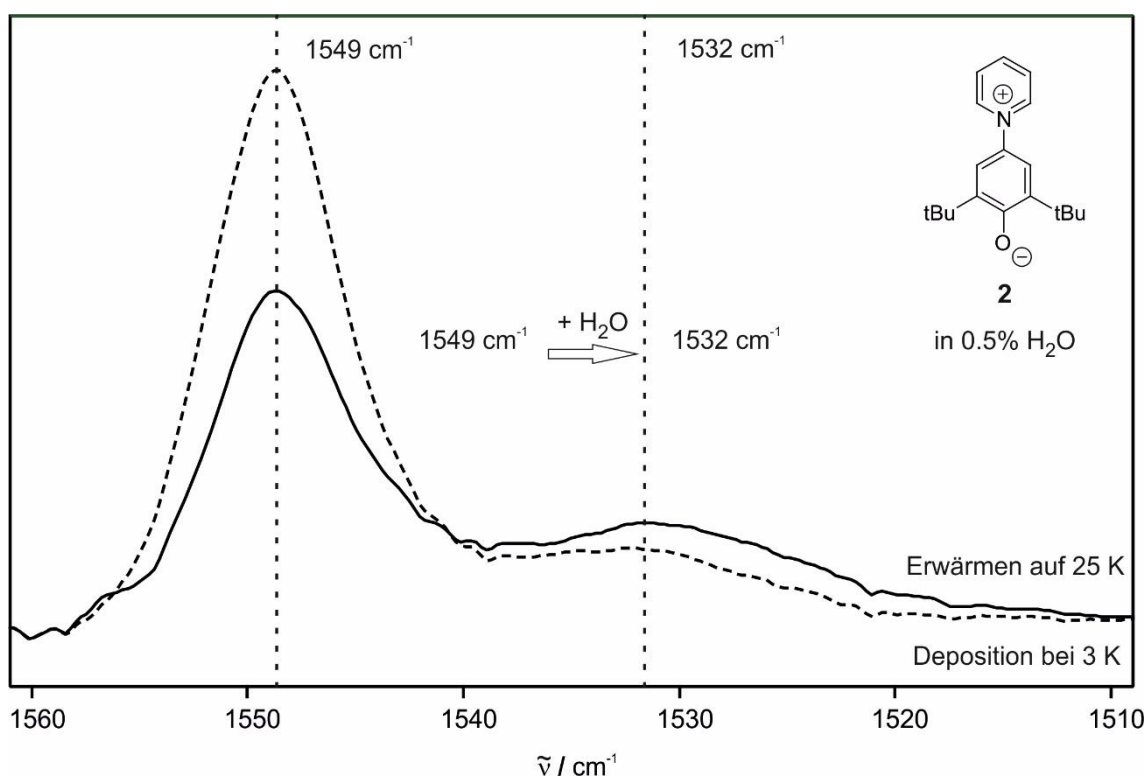


Abbildung 3.7. IR-Spektren von **2** in 0.5 % H₂O gedopter Argonmatrix bei 3 K. Das Erwärmen auf 25 K führt zu Ausbildung der Bande bei 1532 cm⁻¹ und Bildung eines **2**⋯H–OH-Komplexes.

Eine Analyse des Bereiches zwischen 3300 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} belegt die Bildung von $2 \cdots \text{H-OH}$ -Komplexen. Dieser spektrale Bereich kann genutzt werden um diverse Monomere, Dimere, Trimere und höhere Polymere von Wasser in jeglichem Aggregatzustand zu identifizieren. Die gezeigten Signale wurden analog der berichteten Zuordnung von Perchard *et al.* zugewiesen (Abb 3.8).¹¹⁴ Während der Deposition von **2** a) sind keine Signale erkennbar, die auf das Vorhandensein von Wasser-Trimeren oder höheren Polymeren hinweisen. Die Signale für Dimere sind klein und es liegen weitestgehend nur Monomere vor. Allerdings erklärt das Vorhandensein von Dimeren, dass die Bande bei 1532 cm^{-1} bereits während der Deposition bei 3 K auftaucht. Die Erwärmung der Matrix auf 25 K b) führt nun zu einem Aufweichen der Argonmatrix und ermöglicht infolgedessen die Diffusion der H_2O Moleküle durch die aufgeweichte Argonmatrix. Dies führt nun zur Dimerisierung von H_2O und gleichzeitig auch zur Bildung von $2 \cdots \text{H-OH}$ -Komplexen. Dies steht im Einklang mit der gemessenen Zunahme der Bande bei 1532 cm^{-1} und der gleichzeitigen Abnahme der ursprünglichen C–O Streckschwingung bei 1549 cm^{-1} .

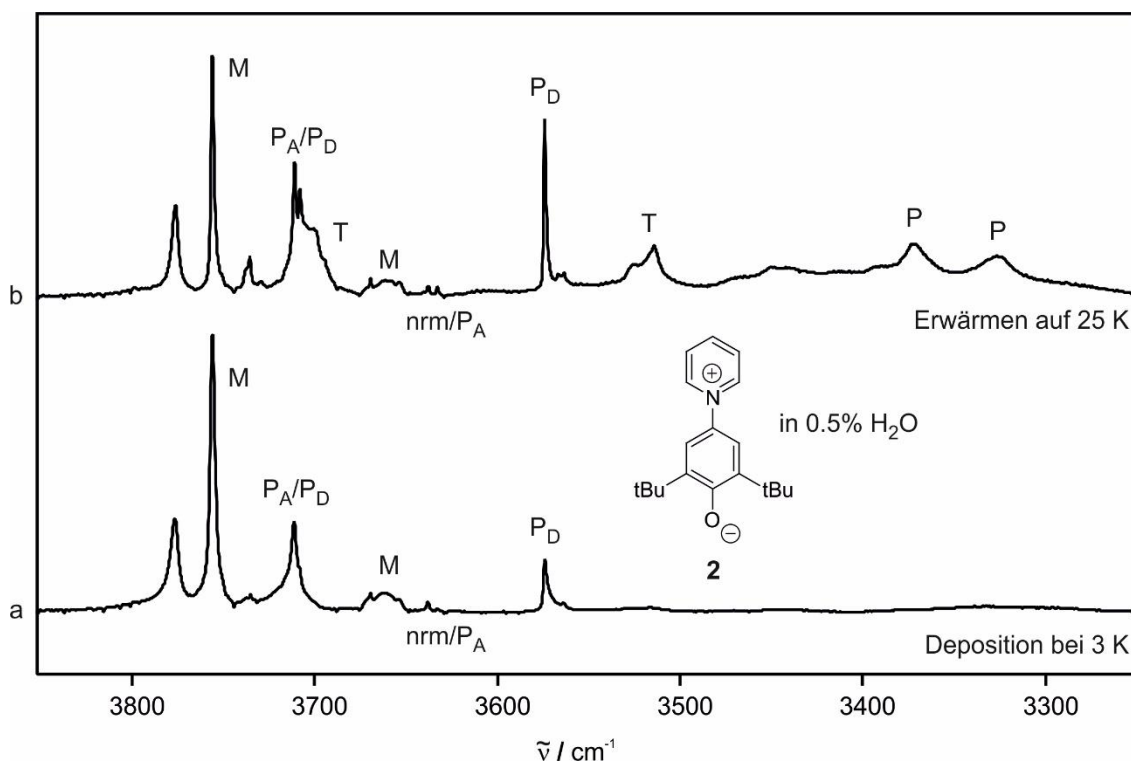


Abbildung 3.8. IR-Spektren von **2** in a) 0.5% H_2O bei 3 K und b) nach Erwärmen auf 25 K . M=Monomer, PA=Dimer, PD=Dimer, T=Trimer, Poly=Polymer.¹¹⁴

Nach Erwärmen der Matrix ist zwischen 3300 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} nun auch die Aggregation zu Trimeren und Polymeren erkennbar. Diese Banden treten gleichzeitig mit der Ausbildung einer, wenn auch sehr flachen, Absorptionsschulter zwischen 1521 cm^{-1} und 1510 cm^{-1} auf, welche noch nicht im Depositionsspektrum vorhanden ist und der Bildung diverser $2\cdots\text{H-OH}$ -Komplexe mit je zwei H_2O Molekülen zugeschrieben wird. Die bereits während der Deposition sichtbare Absorptionsschulter bis 1521 cm^{-1} hingegen zeigt das Vorhandensein zweier $2\cdots\text{H-OH}$ -Komplexe mit nur einem H_2O Molekül an. Die Komplexe mit einem und zwei H_2O Molekülen, sowie die zugehörigen C–O Streckschwingungen, werden noch eindeutig durch quantenmechanische Rechnungen identifiziert und diskutiert (Kapitel 3.5). Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden allerdings bereits für ein besseres qualitatives Verständnis in der Diskussion der experimentellen Daten aufgegriffen. Es wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen um die Änderung der empirischen Polarität durch Ausbildung der $2\cdots\text{H-OH}$ -Komplexe zu untersuchen (Abb 3.9).

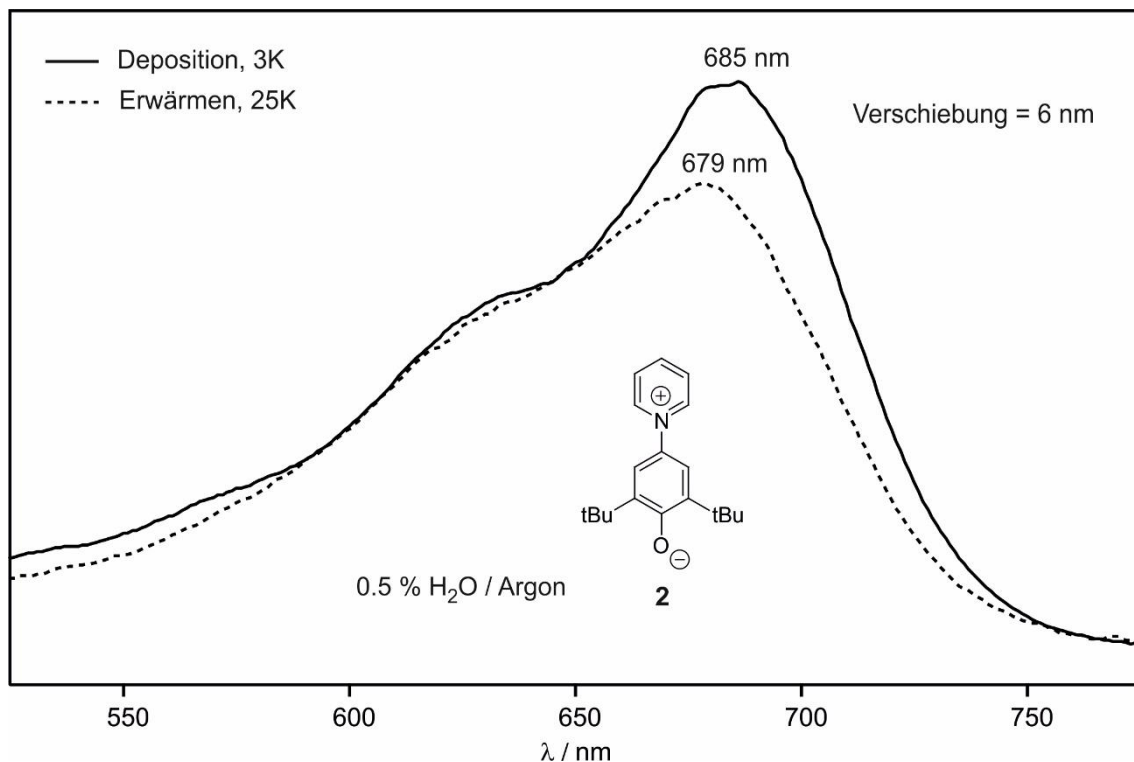


Abbildung 3.9. UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in 0.5 % H_2O -Matrix. Das Erwärmen auf 25 K verschiebt die Ladungstransfer-Absorptionsbande um 7 nm von 685 nm auf 679 nm.

Die Ladungstransfer-Absorptionsbande von **2** in Argon liegt bei 688 nm (Abb. 3.6). In 0.5 % H₂O-dotierter Argonmatrix verschiebt sich diese nach 685 nm und das Erwärmen der Matrix auf 25 K verschiebt diese nach 679 nm. Vergleicht man dies mit der Bande in CHCl₃ bei RT bei 618 nm, wird ersichtlich, dass diese Verschiebung nur sehr gering ausgeprägt ist (Tab. 3.1). Ein Vergleich mit der Bande in H₂O bei RT, welche um 254 nm verschoben bei 433 nm liegt, verdeutlicht diese minimale Verschiebung am besten (Tab. 3.1). Trotz der Ausbildung des **2**...H–OH-Komplexes verschiebt sich die Absorptionsbande nur geringfügig und die empirische Polarität bleibt relativ unverändert. Das beweist eindeutig, dass die gemessene Polarität mittels Farbstoff **2** nicht durch direkte Wechselwirkungen mit dem Farbstoff an sich, sondern vielmehr auf die gesteigerten indirekten intermolekularen Wechselwirkungen mit der gesamten Solvathülle zurückzuführen ist. Dies steht auch im Einklang mit der Beobachtung, dass das Erwärmen der Matrix und die damit einhergehende Bildung des **2**...H–OH-Komplexes die Absorptionbande zwar um 6 nm verschiebt, aber die Deposition alleine bereits feine Verschiebungen um 3 nm durch die höhere Polarität der Matrix bewirkt. Allerdings ist es bemerkenswert, dass die Erhöhung der H₂O-Konzentration, selbst in diesem geringen Maße, bereits anhand einer Polaritätsverschiebung messbar ist. Die empirische Polarität von Lösungsmitteln die durch Pyridinium-N-Phenolate wiedergespiegelt wird ist also nur geringfügig durch direkte intermolekulare Interaktionen mit Farbstoff **2** beeinflusst.

Farbstoff 2 in 1 % H₂O-dotierter Argonmatrix

Eine Erhöhung der Wasserkonzentration auf 1 % H₂O wurde durchgeführt, um die Aggregation eines weiteren H₂O Moleküls zu untersuchen (Abb. 3.9). Das IR-Spektrum von Farbstoff **2** in 1% H₂O gedopter Argonmatrix zeigt einige Unterschiede zu dem in 0.5 % H₂O (Abb. 3.8). Zum einen ist die Absorptionbande der C–O Streckschwingung um 1 cm⁻¹ von 1549 cm⁻¹ nach 1548 cm⁻¹ und die des **2**...H–OH-Komplexes von 1532 cm⁻¹ um 2 cm⁻¹ nach 1530 cm⁻¹ verschoben. Der Grund für diese Blauverschiebung liegt in der höheren Polarität der 1% H₂O-Matrix gegenüber der 0.5% H₂O-Matrix.

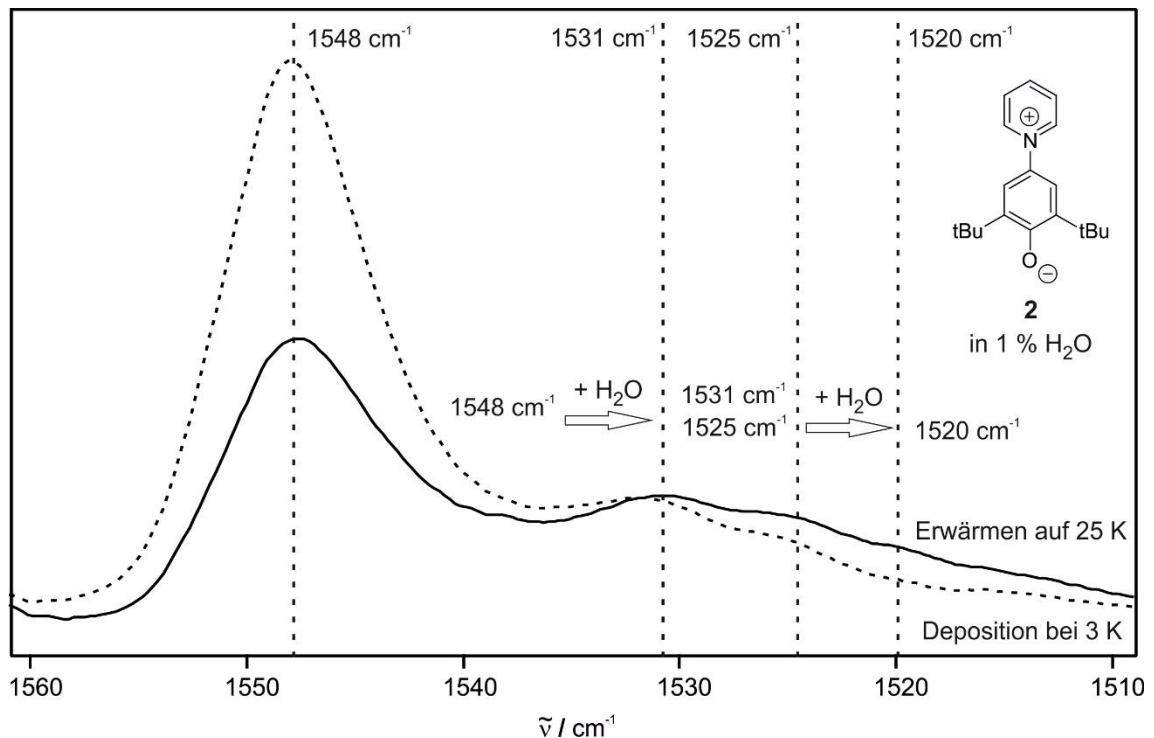


Abbildung 3.10. IR-Spektren von **2** in 1 % H₂O-Matrix bei 3 K. Das Erwärmen auf 25 K führt zur Ausbildung von Absorptionsbanden bei 1531 cm⁻¹, 1525 cm⁻¹ und 1520 cm⁻¹ und Bildung von verschiedenen **2**⋯H–OH Komplexen mit einem als auch mit zwei H₂O Molekülen.

Dies ist im Einklang mit dem Ergebnis, dass die gemessene empirische Polarität hauptsächlich durch die Gesamtheit der indirekten Wechselwirkungen zwischen Farbstoff **2** und dem Lösungsmittel bestimmt wird, welches aufgrund der höheren H₂O-Konzentration nun polarer ist. Wie später noch durch quantenmechanische Rechnungen belegt wird (Kapitel 3.6), erhöht sich mit steigender Polarität der Pyr-Phe Torsionswinkel von Farbstoff **2**. Dies führt zu einer Verschiebung der C–O Streckschwingung, da die Beteiligung an der Konjugation mit beiden aromatischen Ringen verringert und die Bindung geschwächt wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Absorptionsbande für den **2**⋯H–OH-Komplex vor und nach Erwärmen der Matrix kaum an Intensität gewinnt oder verliert. Zusätzlich ist in der gemessenen Absorptionsschulter bis 1521 cm⁻¹ nun deutlich eine Bande bei 1525 cm⁻¹ und damit ein weiterer **2**⋯H–OH-Komplex identifiziert. Der Bereich zwischen 1521 cm⁻¹ und 1508 cm⁻¹, welcher zuvor dem Vorhandensein von Komplexen mit mehreren aggregierten H₂O Molekülen zugeschrieben wurde, ist nun bereits während der Deposition bei 3 K zu erkennen. Durch das Erwärmen der Matrix auf 25 K gewinnt dieser Bereich an Intensität und zeigt eine

deutliche Bande bei 1520 cm^{-1} . Auch hier wird der Bereich zwischen 3300 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} hinsichtlich Agglomeration untersucht. Diese Signale sind ebenfalls nach Perchard *et al.* zugeordnet worden (Abb 3.11).¹¹⁴

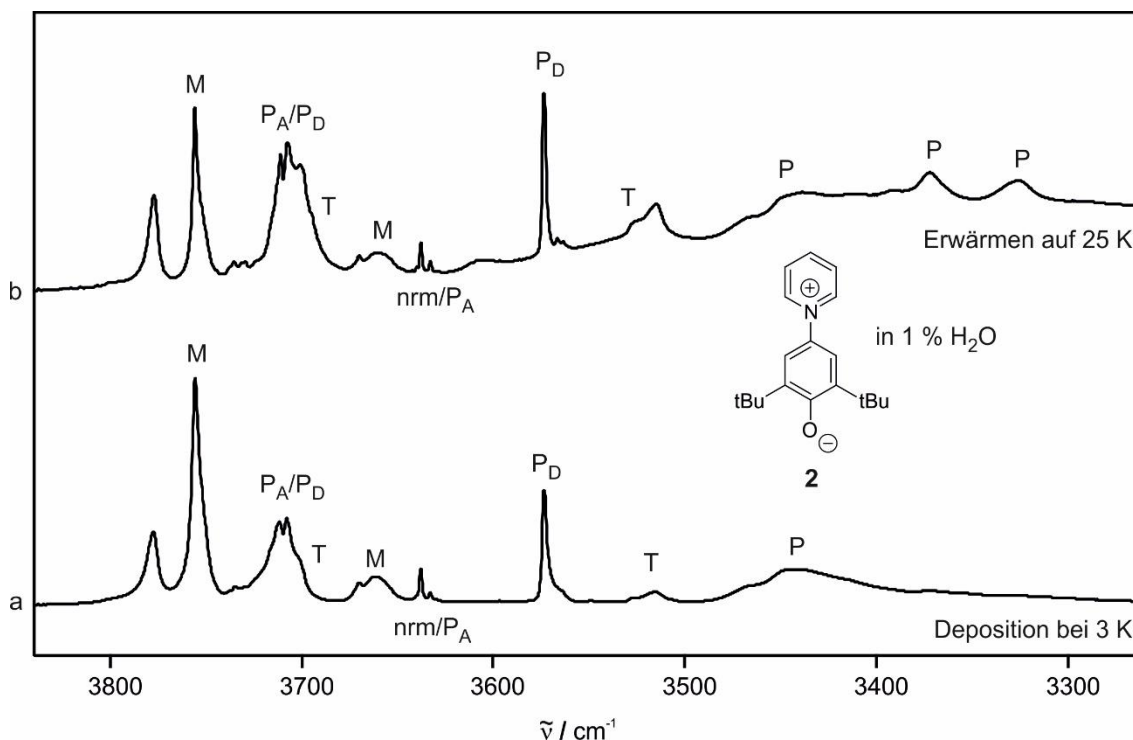


Abbildung 3.11. IR-Spektren von **2** in a) 0.5% H_2O bei 3 K und b) nach Erwärmen auf 25 K. M=Monomer, PA=Dimer, PD=Dimer, T=Trimer, Poly=Polymer.¹¹⁴

Im Gegensatz zu der 0.5 % H_2O -Matrix sind bereits deutliche Signale für H_2O Trimere und Polymere während der Deposition zu erkennen. Dies erklärt auch bereits vorhandene breite Absorptionsbande zwischen 1521 cm^{-1} und 1510 cm^{-1} , welche höheren Agglomerationen zugeschrieben wurden. Eine Erwärmung auf 25 K führt zur Erhöhung der Intensität dieser Signale und Ausprägung der Bande bei 1520 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum zur 1 % H_2O -dotierten Matrix liegen ebenfalls stärker verschoben vor als zuvor (Abb. 3.12). Die Ladungstransfer-Absorptionbande wurde in 0.5 % H_2O -dotierter Argonmatrix um 2 nm von 687 nm nach 685 nm verschoben vorgefunden. In 1 % H_2O verschiebt sich diese um weitere 3 nm nach 682 nm. Das Erwärmen der Matrix auf 25 K verschiebt diese um 4 nm nach 679 nm.

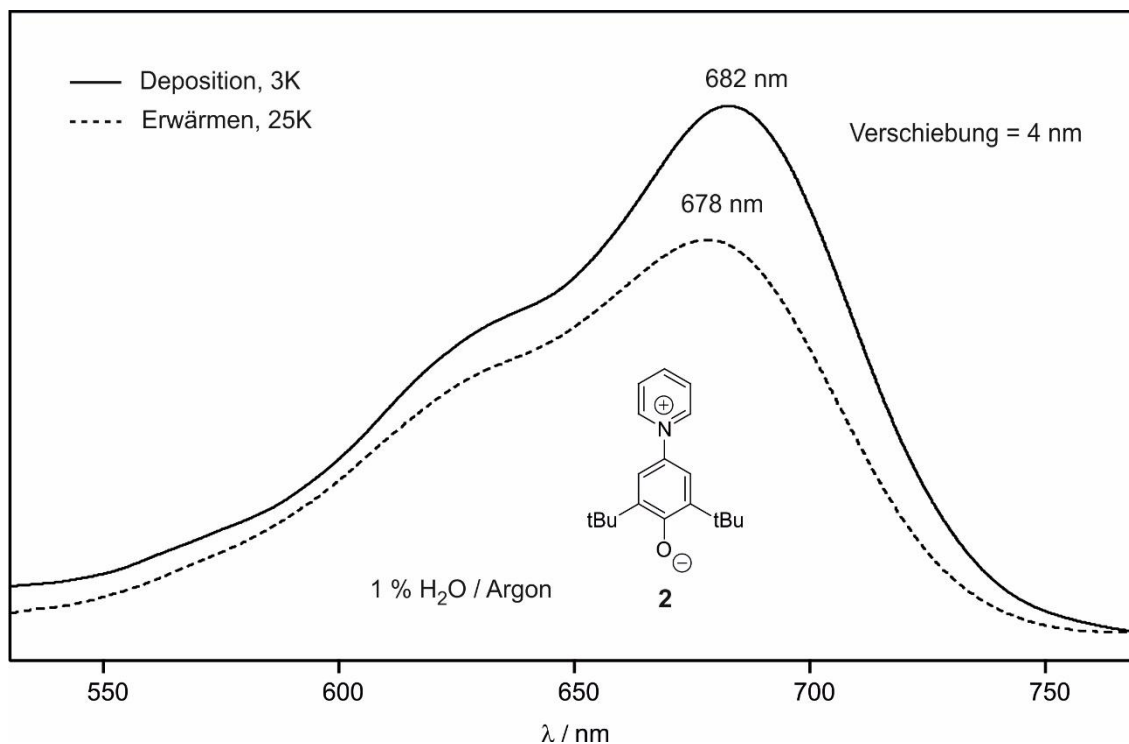


Abbildung 3.12. UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in 1 % H₂O-Matrix bei 3 K. Das Erwärmen auf 25 K verschiebt die Ladungstransfer-Absorptionsbande um 4 nm von 682 nm auf 678 nm.

Trotz Aggregation weiterer H₂O Moleküle an den bereits vorhandenen **2**...H-OH-Komplex ist die Verschiebung der Absorptionsbande immer noch minimal, wenn man sie mit der Position der Absorptionsbande in H₂O bei Raumtemperatur mit 433 nm vergleicht (Tab. 3.1). Dies stützt ein weiteres Mal die These, dass die gemessene empirische Polarität hauptsächlich durch die Gesamtheit der indirekten Wechselwirkungen zwischen Farbstoff **2** und seinem Lösungsmittel und weniger durch direkte Wechselwirkungen bestimmt wird.

H₂O Streckschwingung in 0.5 % und 1 % H₂O-dotierter Argonmatrix

Ein vergleichender Blick in den Bereich zwischen 3200 cm⁻¹ und 3650 cm⁻¹ zeigt die Verschiebung der symmetrischen O-H Streckschwingung der H₂O Moleküle durch Komplexierung mit Farbstoff **2**. Wie bereits diskutiert (Kapitel 2.2) besitzt das freie H₂O Molekül in der Gasphase drei fundamentale Schwingungen, bei 3652 cm⁻¹ (symmetrische O-H Streckschwingung), 3755 cm⁻¹ (asymmetrische O-H Streckschwingung) und 1595 cm⁻¹ (H-O-H Biegeschwingung).⁴² Isolation von Farbstoff **2** in H₂O-dotierten Argonmatrizen zeigt die experimentelle symmetrische O-H Streckschwingung bei 3638 cm⁻¹ (Abb. 3.13).

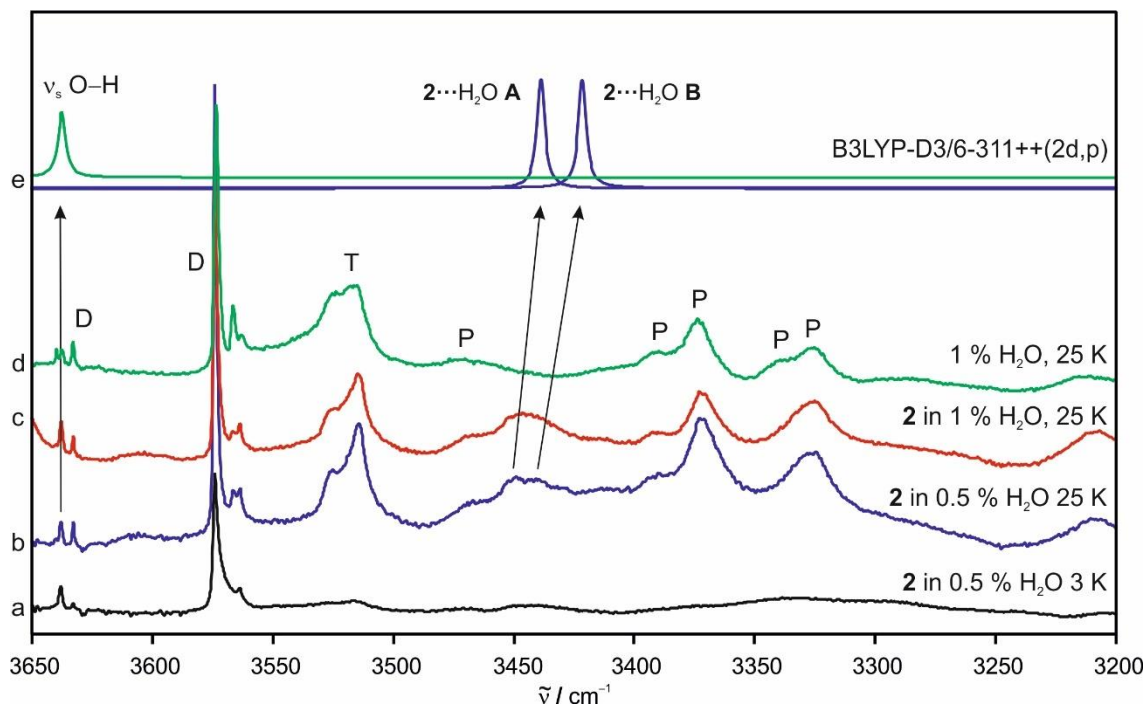


Abbildung 3.13. IR-Spektren von Farbstoff **2** in a) 0.5 % H₂O-dotierten Argonmatrix bei 3 K und b) nach Erwärmen auf 25 K sowie c) nach Erwärmen in 1 % H₂O-Matrix. Das Referenz-Spektrum in d) 1 % H₂O-Matrix ohne Farbstoff **2** nach Erwärmen auf 25 K zeigt Banden für D=Dimere, T=Trimere und P=Polymere.¹¹⁴ e) Berechnete Spektren auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene zeigen die H₂O Streckschwingung und Verschiebung durch Komplexbildung.

In a) 0.5 % H₂O-dotierten Argonmatrizen lässt sich bereits eine breite Absorptionsbande zwischen 3440 cm⁻¹ und 3430 cm⁻¹ erkennen. Diese Bande gewinnt in den auf 25 K erwärmten b) 0.5 % und c) 1 % H₂O-dotierten Matrizen an Intensität. Im Referenz-Spektrum d) hingegen, welches ohne Farbstoff **2** aufgenommen wurde, ist diese Bande nicht zu erkennen. Dieses zeigt lediglich die von Perchard *et al.* berichteten Banden für trimere und polymere Wasserstrukturen¹¹⁴. Die Position dieser Bande stimmt mit e) den berechneten Verschiebungen der symmetrischen H₂O Streckschwingung überein. Dies belegt die Verschiebung der Streckschwingung von 3638 cm⁻¹ in den Bereich zwischen 3440 cm⁻¹ und 3430 cm⁻¹ aufgrund der Ausbildung von **2**...H-OH-Komplexen.

Farbstoff **2** in 5 % H₂O-dotierter Argonmatrix

Der Wassergehalt wurde auf 5 % H₂O erhöht, um die Aggregation weiterer H₂O Moleküle und die Bildung der primären Solvatation zu untersuchen (Abb. 3.13).

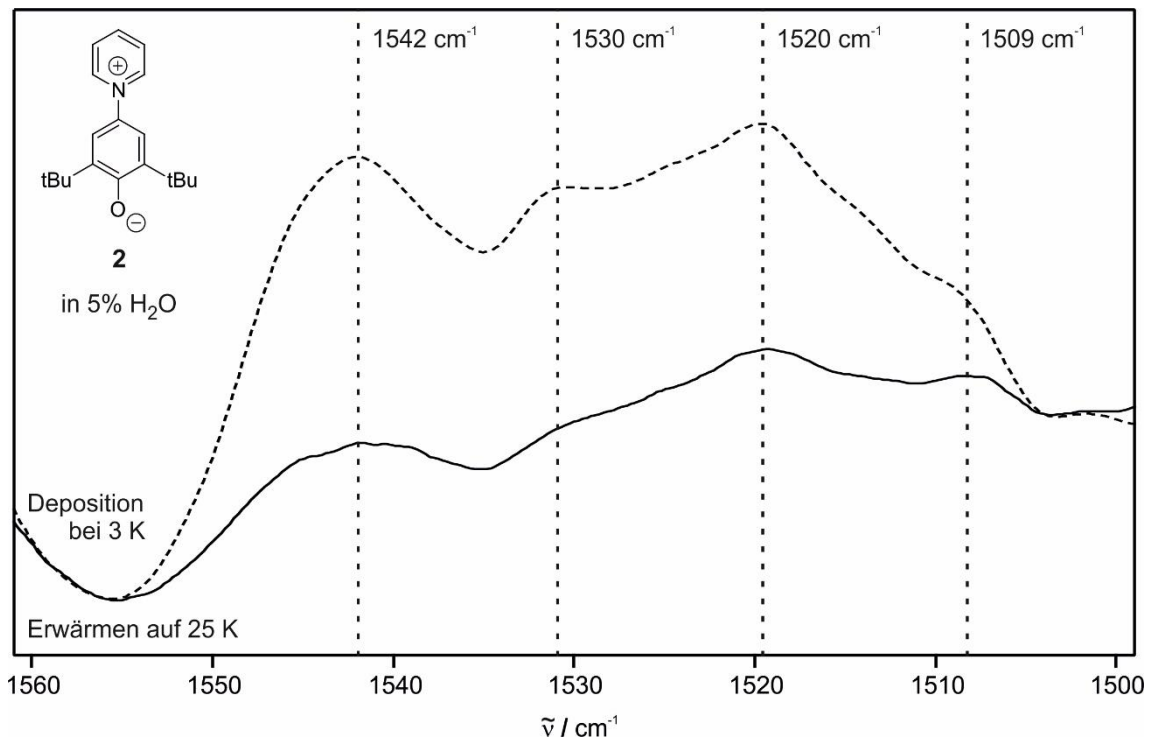


Abbildung 3.13. IR-Spektrum von Farbstoff **2** in 5 % H₂O-Matrix bei 3 K. Das Erwärmen auf 25 K führt zum Verlust der Intensität aller Bande für die jeweiligen **2**⋯H–OH Komplexe mit einem sowie auch mit zwei H₂O Molekülen.

Wie bereits nach der Erhöhung der H₂O-Konzentration von 0.5 % auf 1 % H₂O in Argon findet sich die Position der C–O Streckschwingung ein weiteres Mal blauverschoben bei 1542 cm⁻¹. Zudem ist die Intensität der Bande nun gering ausgeprägt und die Banden für die verschiedenen **2**⋯H–OH Komplexe übersteigen diese. Das Erwärmen auf 25 K resultiert im Verlust der Intensität aller Absorptionsbanden, sowohl für die Bande der C–O Streckschwingung als auch für die **2**⋯H–OH Komplexe mit einem (bis 1521 cm⁻¹) und zwei aggregierten H₂O Molekülen (1521 cm⁻¹ und 1508 cm⁻¹). Allerdings lässt sich nun im Depositionsspektrum die Bande für den **2**⋯H–OH Komplex mit zwei H₂O Molekülen bei 1520 cm⁻¹ gut erkennen, sowie eine weitere bei 1508 cm⁻¹, die ebenfalls einem **2**⋯H–OH Komplex mit zwei H₂O Molekülen zuzuordnen ist. Der Verlust sämtlicher Intensitäten nach Erwärmen der Matrix ist das Resultat der Aggregation noch höherer Polymere mit einer Vielzahl von H₂O Molekülen und einhergehender Ausbildung der primären Solvation um Farbstoff **2**, was in

solch hoch dotierten Matrizen zu erwarten ist. Die Ausbildung der primären Solvation kann bereits im IR-Spektren nachgewiesen werden (Abb.3.14).

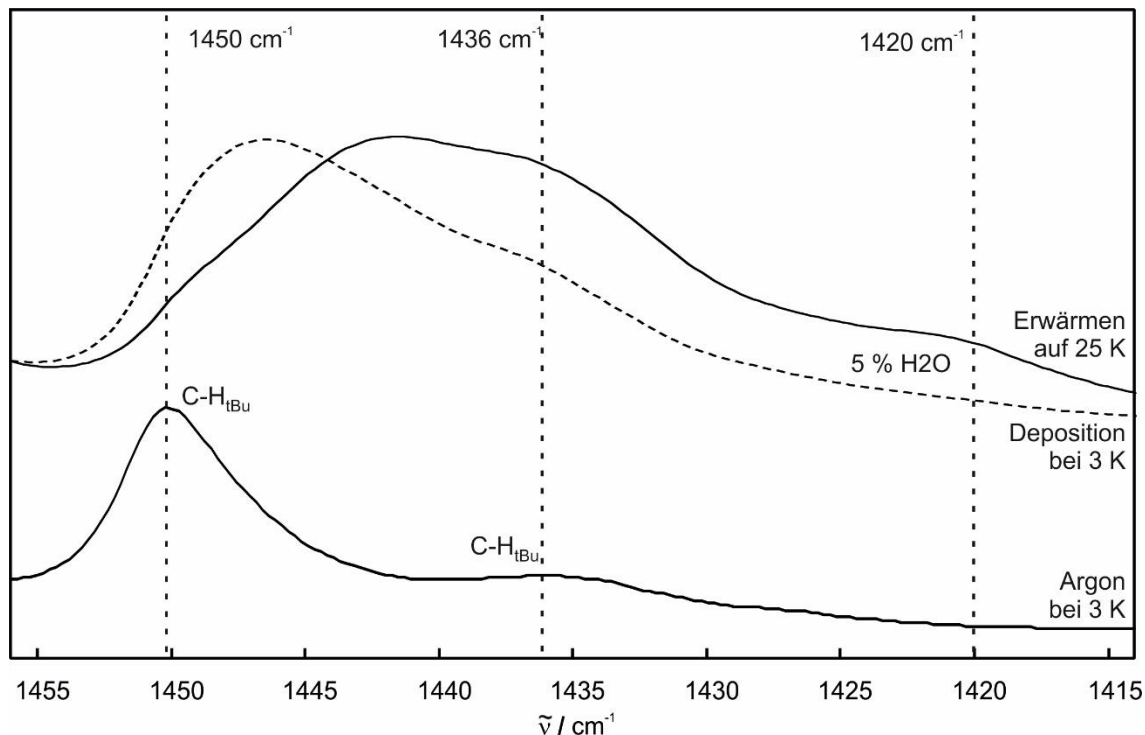


Abbildung 3.14. IR-Spektren von **2** in Argon und in 5 % H₂O-Matrix bei 3 K. Das Erwärmen der 5 % H₂O-Matrix auf 25 K führt zur Ausbildung einer Absorptionsbande bei 1420 cm⁻¹.

Während der Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln wurde die C–O Streckschwingung von Farbstoff **2** in MeOH bei 1423 cm⁻¹ gemessen (Abb. 3.4). Die C–O Streckschwingung in 100 % H₂O-Matrix wird zudem später noch auf 1419 cm⁻¹ bestimmt (Kapitel 3.4). Diese Werte der vollständigen Solvation in diesen polaren HBD Lösungsmittel sind im Einklang mit der Bande, welche sich nach Erwärmen der 5 % H₂O-dotierten Argonmatrix bei 1421 cm⁻¹ ausbildet. Die Erhöhung der H₂O-Konzentration auf 5 % und damit die Ausbildung der primären Solvation zeigt eine signifikante Veränderung der empirischen Polarität. Die Absorptionsbande liegt im Depositionsspektrum bei 633 nm und Erwärmen auf 25 K verschiebt diese nach 628 nm (Abb. 3.15).

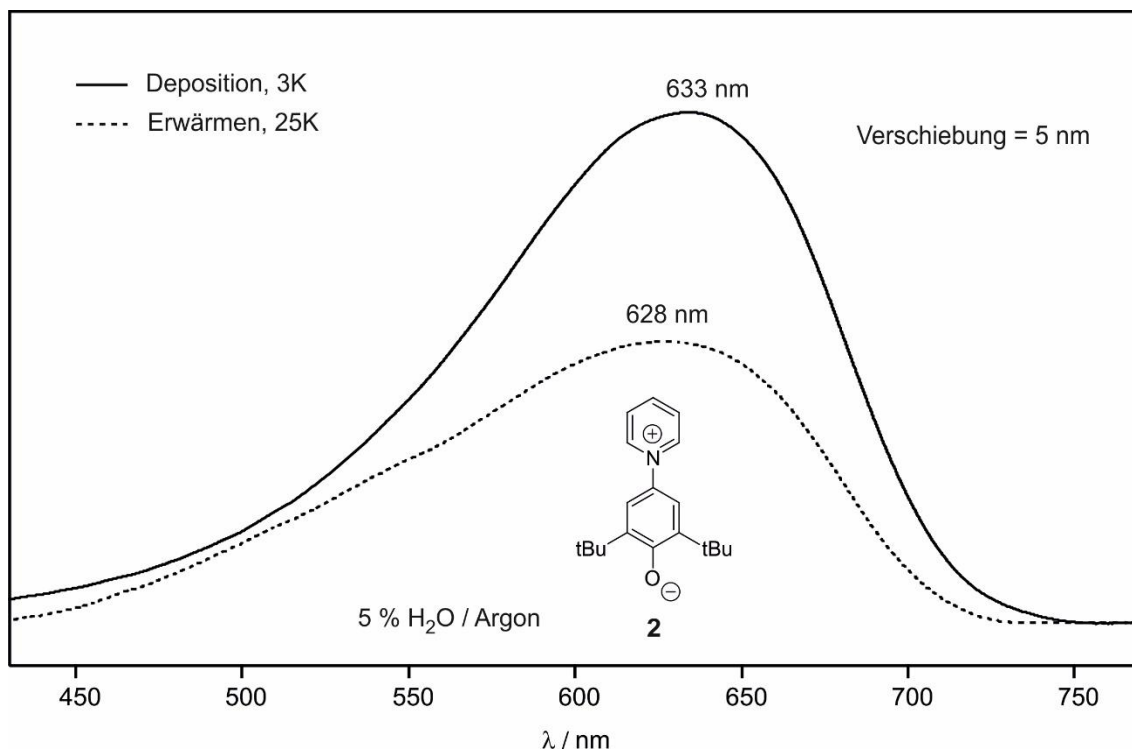


Abbildung 3.15. UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in 0.5 % H₂O-Matrix und nach Erwärmen auf 25 K. Die Position der Ladungstransfer-Absorptionsbande verschiebt sich durch Erwärmen der Matrix um 7 nm von 685 nm auf 679 nm.

Verglichen mit den Verschiebungen in 0.5 % und 1 % H₂O von 687 nm nach 685 nm und 683 nm ist die Verschiebung nach 633 nm weitaus prägnanter. Hier ist ersichtlich, dass die Ausbildung der primären Solvatationshülle gegenüber der einzelnen Wasserstoffbrückenbindung einen deutlich größeren Effekt auf die empirische Polarität hat, welche über Farbstoff **2** gemessen wird. Erwärmen der Matrizen führt in allen Fällen zu einer Verschiebung von etwa 5 nm. Dies ist auf eine Erhöhung der wirkenden intermolekularen Wechselwirkungen durch Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle untereinander zurückzuführen.

3.4 Makrosolvatation in H₂O-Matrix

Farbstoff **2** in H₂O-Matrix

Nachdem die Mikrosolvatation von **2** genauer ausgewertet wurde, wird nun die Makrosolvatation in 100 % H₂O-Matrizen untersucht. Es zeigte sich bereits, dass die Polarität von Wasser, über **2** als Referenzsystem, nur in geringem Maße von

direkten Wechselwirkungen zwischen **2** und seiner Solvatation abhängt und vielmehr durch die Gesamtheit der indirekten Wechselwirkungen der Solvatation bestimmt wird. Dies wird deutlich, da die Absorptionsbanden in 0.5 % und 1 % H₂O-dotierten Argonmatrizen in Relation zu Argon mit 688 nm nur geringfügig nach 685 nm und 682 nm verschoben werden, obgleich diese in H₂O bei RT drastisch nach 433 nm verschoben ist (Tab 3.1). In 5 % H₂O liegt diese trotz Ausbildung der primären Solvatation nur bei 633 nm. Zuerst wird **2** jedoch in bis zu 15 % H₂O-dotierten Matrizen isoliert (Abb. 3.16), die entsprechenden Ladungstransfer-Absorptionsbanden mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelt und zusammen mit den entsprechenden E_T-Werten tabellarisiert (Tab. 3.2).

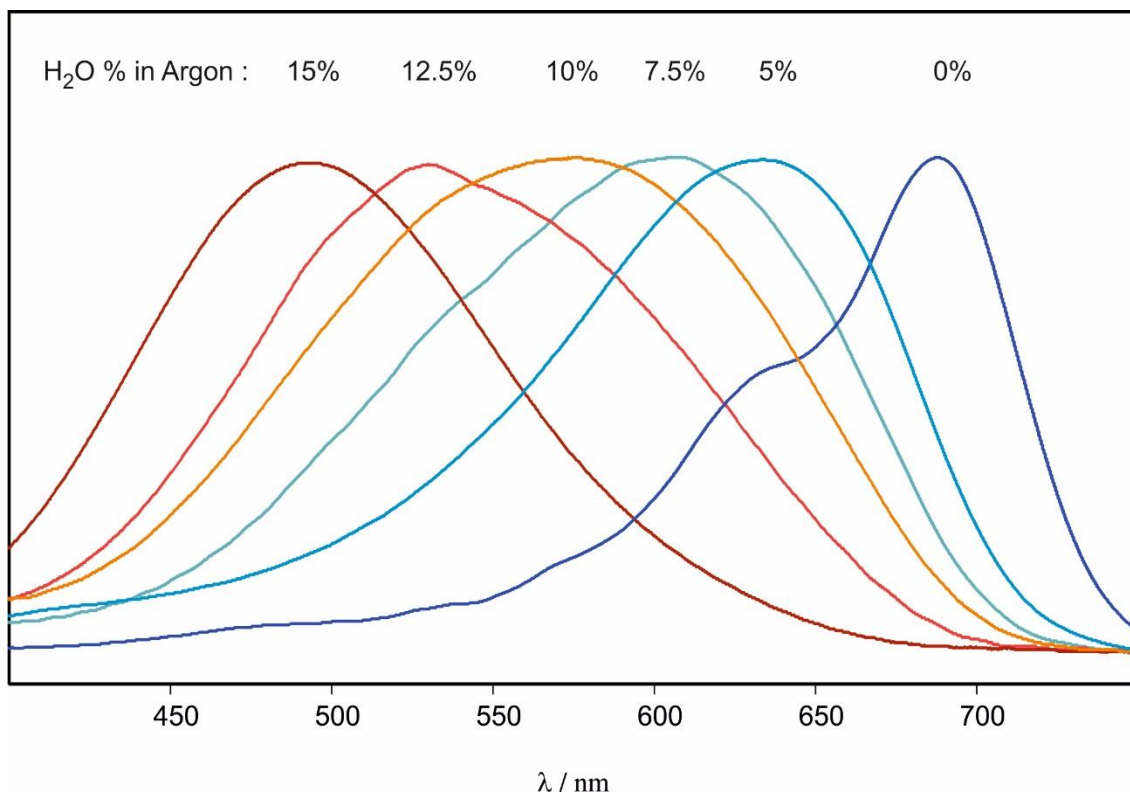


Abbildung 3.16 UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in H₂O-dotierten Argonmatrizen. Die Absorptionsbanden bei verschiedenen Konzentrationen bis zu 15% H₂O werden gezeigt in Argon (687 nm), sowie in 5% (634), 7.5 % (606 nm), 10 % (576 nm), 12.5 % (530 nm), and 15% (498 nm) H₂O-dotierter Argonmatrix.

Es ist zu erkennen, dass mit Erhöhung der H₂O-Konzentration der untersuchten H₂O-dotierten Argonmatrizen die Ladungstransfer-Absorptionsbande von **2** stetig, sogar annäherungsweise linear, weiter blauverschoben werden.

Table 3.2. Positionen der intramolekularen Ladungstransfer-Absorptionsbanden von Farbstoff **2** und die entsprechenden E_T -Werte für Argon und H₂O-dotierte Argonmatrizen bis zu 15 % H₂O.

H ₂ O-Konzentration	Temperatur (K)	λ_{\max} (nm)	E_T (kcal mol ⁻¹)
0	25	688	41.6
0.5	25	679	42.1
1	25	678	42.2
5	25	628	45.5
7.5	25	606	52.1
10	25	576	54.9
12.5	25	530	56.8
15	25	498	59.3

Da die primäre Solvatation bei Konzentrationen von 5 % und sämtliche direkten Wechselwirkungskräfte zwischen Farbstoff **2** und den H₂O Molekülen seiner primären Solvatation bereits ausgebildet sind, stellt dies einen eindeutigen Beleg dafür dar, dass, wie bereits erwähnt, die empirische Lösungsmittelpolarität, welche durch Farbstoff **2** widergespiegelt wird, hauptsächlich auf intermolekulare Wechselwirkungen der gesamten Lösungsmittelsolvatation untereinander zurückzuführen ist. Mit steigender H₂O-Konzentration erhöhen sich die Wechselwirkungen der einzelnen Lösungsmittelmoleküle der gesamten Solvatation. Infolgedessen verstärken sich nun sämtliche intermolekulare Wechselwirkungen, die Farbstoff **2** mit den durch die sekundäre Solvatation weiter induzierten Lösungsmittelmolekülen der primären Solvatation eingeht. Um zu klären, ob die Zunahme der Polarität in linearer Abhängigkeit zur H₂O-Konzentration steht, wurden die gemessenen Absorptionsbanden gegen die entsprechende H₂O-Konzentration in einem linearen Korrelationsdiagramm aufgetragen (Abb. 3.17). Die Abweichung des Korrelationsdiagrammes fällt mit $R^2=0.97$ relativ gering aus und es ist zu beobachten, dass sich die Absorptionbande von Farbstoff **2** in H₂O-dotierten Argonmatrizen in Konzentrationen zwischen 5 % und 15 % H₂O quasi linear verschiebt. Die Verschiebung zwischen der reinen Argonmatrix mit 688 nm und 15 % H₂O-dotierten Argonmatrix beträgt 190 nm. Vergleicht man dies mit der gesamten Verschiebung zwischen reiner Argon- und Wassermatrix (424 nm, Abb. 3.21), welche 264 nm beträgt, ist zu erkennen, dass die Verschiebung bei 15 % H₂O-

Konzentration bereits 72 % der Gesamtverschiebung ausmacht. Dies zeigt, dass die Aggregation der primären Solvatation und anschließender weiterer Solvathüllen um Farbstoff **2** bereits einen beträchtlichen Anteil der empirischen Polarität ausmacht. Dies ist das Resultat bereits starker induktiver Effekte der Lösungsmittelmoleküle untereinander, was dementsprechend auch die energetischen Eigenschaften beeinflusst. Die Aggregation von weiteren Lösungsmittelmolekülen bei Konzentrationen über 15 % H₂O-Konzentration führt zu tendenziell schwächeren, wenn auch messbaren Verschiebungen, da die Induktion weiterer Solvatation in amorphem Eis über den bereits aggregierten Bereich nur noch schwach spürbar ist.

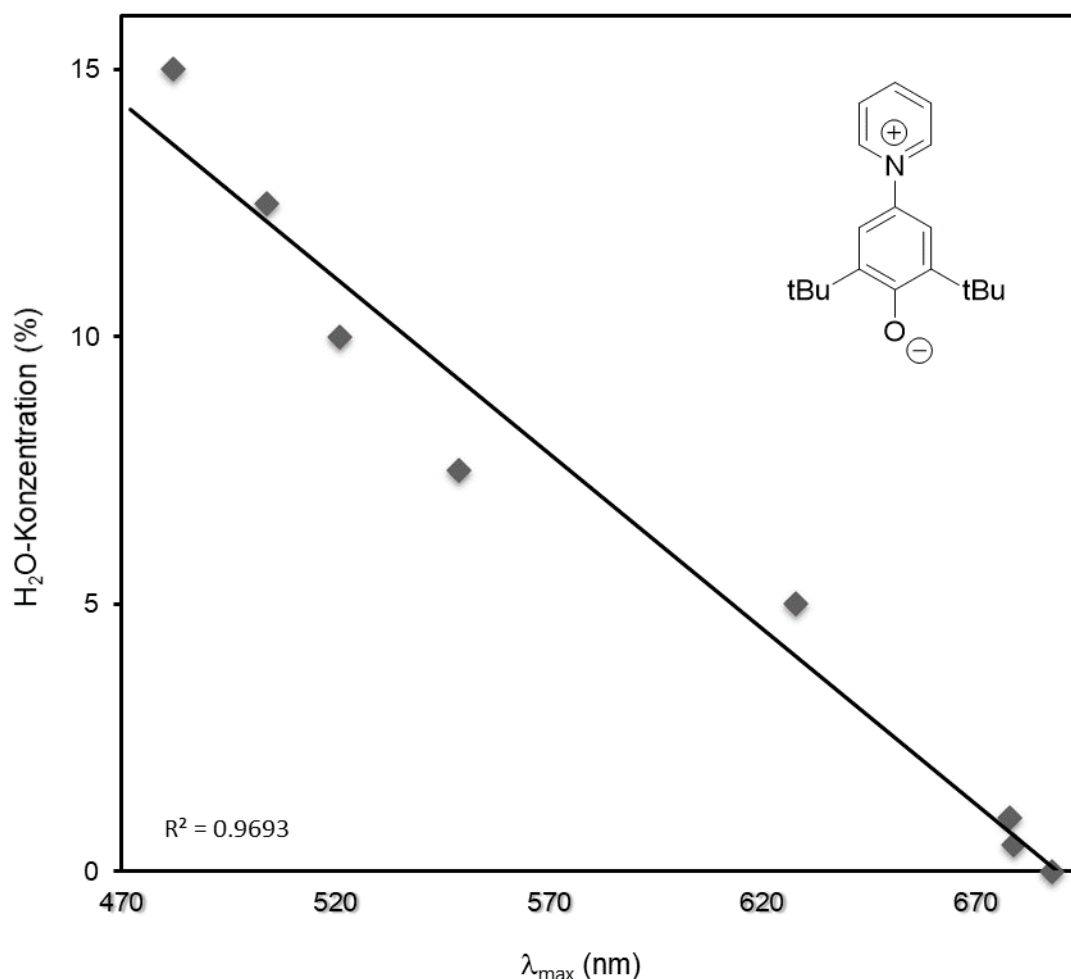


Abbildung 3.17. Lineare Korrelation der UV/Vis-Absorptionen von Farbstoff **2** in H₂O-dotierten Argonmatrizen gegen die entsprechenden H₂O-Konzentrationen von 0 % bis 15% bei 25 K.

Farbstoff 2 in H₂O-Matrix

Um das Ausmaß zu untersuchen, das amorphes H₂O Eis insgesamt, also in seiner Funktion der Makrosolvatation, auf die Struktur und die gemessene empirische Polarität von Farbstoff **2** hat, wird dieser in einer 100 % H₂O-Matrix isoliert, und die Spektren mit den gemessenen in 100 % Argon verglichen.

IR-Spektrum: Für die Deposition wurde Farbstoff **2** in einem Sublimationsofen auf 175 °C erhitzt und mit H₂O Gas für eine Stunde bei 3 K abgeschieden. Das gemessene IR-Spektrum in H₂O wurde mit dem in Argon verglichen (Abb. 3.17).

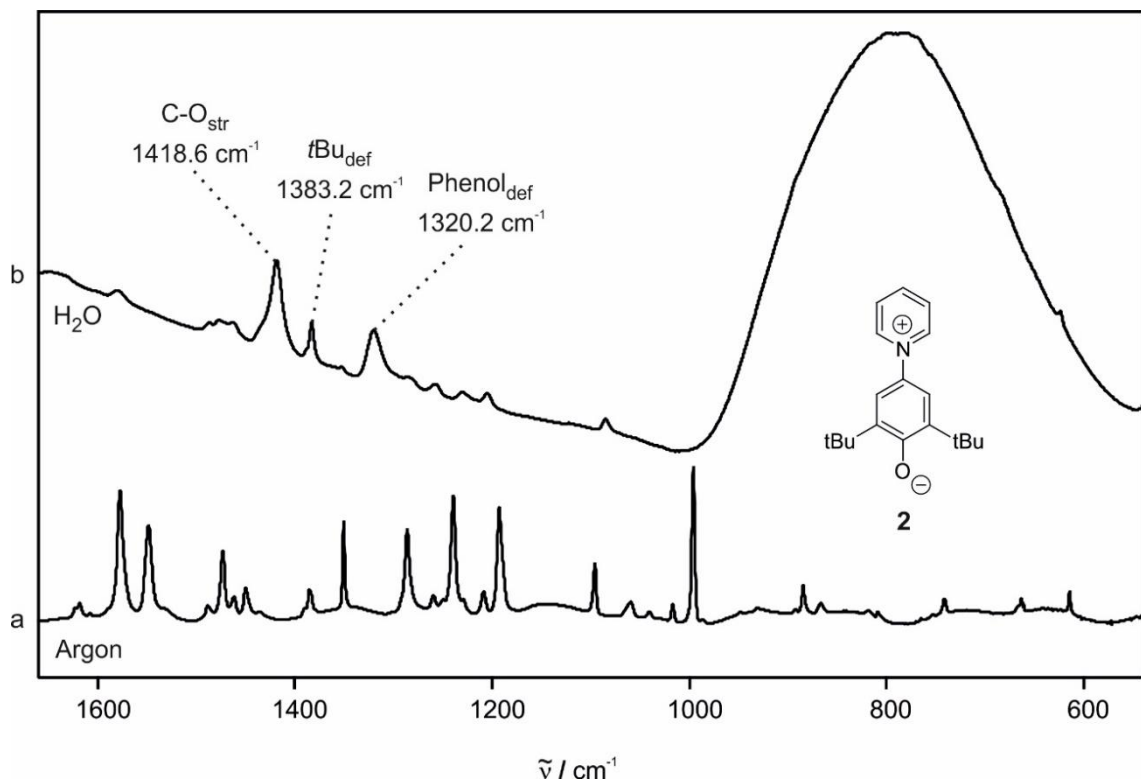


Abbildung 3.17. IR-Spektrum von Farbstoff **2** in a) Argon und b) H₂O-Matrix. Es sind 3 Absorptionen mit hoher Intensität bei **1418.6 cm⁻¹** (C–O-Str), **1383.2 cm⁻¹** (tBu-Def), und **1320.2 cm⁻¹** (Phenol-Def) zu erkennen.

Fast alle Signale von Farbstoff **2** in der H₂O-Matrix, die in der Argonmatrix gefunden wurden, nehmen drastisch in ihrer Intensität ab oder überlagern mit den Wasserabsorptionen. Nichtsdestotrotz sind drei Hauptsignale in H₂O sichtbar, die mit einer großen Intensität detektiert wurden. Das intensive Signal

bei 1419 cm^{-1} ist der C–O Streckschwingung von Farbstoff **2** zugeordnet. Die Signale bei 1383 cm^{-1} (*t*Bu-Def) und 1320 cm^{-1} (Phenol-Def) besitzen ebenfalls eine relativ hohe Intensität. Das resultierende Spektrum von **2** in H_2O ähnelt den gemessenen Spektren in organischen Lösungsmitteln bei RT (Abb. 3.4). Hier liegen die C–O Streckschwingungen zwischen 1500 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} . Die Bande in H_2O -Matrix bei 1419 cm^{-1} passt perfekt in diese Reihe. Dies steht auch im Einklang mit der Absorptionsbande, welche sich nach Erwärmen von Farbstoff **2** in 5 % H_2O -Matrix bei 1421 cm^{-1} ausbildet und der Aggregation der primären Solvation zugeschrieben wurde. Aufgrund der höheren Polarität der vollständigen Hydratation gegenüber der in 5 % H_2O ist diese um 2 cm^{-1} blauverschoben. Die geringe Verschiebung zeigt, dass die Ausbildung der primären Solvation bereits einen drastischen Effekt auf die Struktur von Farbstoff **2** hat und die Aggregation weiterer Solvathülle zwar einen kooperativen Effekt hat, allerdings nur einen relativ kleinen bezüglich der Struktur des Farbstoffs. Diese ist in 5 % H_2O bereits der in 100 % H_2O sehr ähnlich. Der Effekt auf die empirische Polarität fällt dagegen etwas stärker aus. Verglichen mit der Verschiebung der Absorptionbande zwischen Argon und Wasser mit 263 nm ist diese in 5 % H_2O zwar bereits um 55 nm (21%) verschoben. Bis hin zu Konzentrationen von 15 % H_2O wird diese allerdings weiter um bis zu 72 % weiter verschoben. Der kooperative Effekt jenseits der 15 % H_2O -Konzentration ist zwar gegeben, allerdings ist es bereits ersichtlich, dass weitere Aggregation einen weitaus weniger spürbaren Effekt auf die Polarität hat. Die auf diese Weise mittels Farbstoff **2** gemessene empirische Polarität beruht lediglich auf der Intensivierung der Wechselwirkungen mit seiner primären Solvation, welche eine erhöhte Induktion durch weitere Lösungsmittelmoleküle an **2** weitergibt.

Phasenübergang von amorphem zu kristallinem H_2O -Eis: Um die Struktur von Farbstoff **2** während des Phasenübergangs von amorphem zu kristallinem Wasser zu untersuchen wurde die Wassermatrix in Schritten von 50 K auf 200 K erwärmt. (Abb. 3.18, Abb. 3.19). Amorphes Eis ist durch eine breite Absorptionbande zwischen 3000 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} mit Absorptionsmaximum bei 3250 cm^{-1} charakterisiert.¹¹⁵ Deposition bei 50 K führt dabei zu einer amorphen H_2O -Matrix.⁹⁵ Anschließendes Erwärmen auf zwischen 142 K und 160 K initiiert den Phasenübergang zu kristallinem Eis.⁹⁶ In unseren

Erwärmungsexperimenten ist selbiges zu erkennen (Abb. 3.17). Die Abscheidung bei 50 K a) zeigt die breite Absorptionsbande für amorphes Wasser zwischen 3000 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} mit Maximum bei 3251 cm^{-1} . Erwärmen auf 150 K führt zur Ausprägung einer Bande bei 3227 cm^{-1} und einer weniger ausgeprägten Bande zwischen 3140 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} , die in der Schulter verborgen ist. Diese ähneln den bei 3190 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} gemessenen Banden in Studien über polyaromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Pyrenol.¹¹⁵

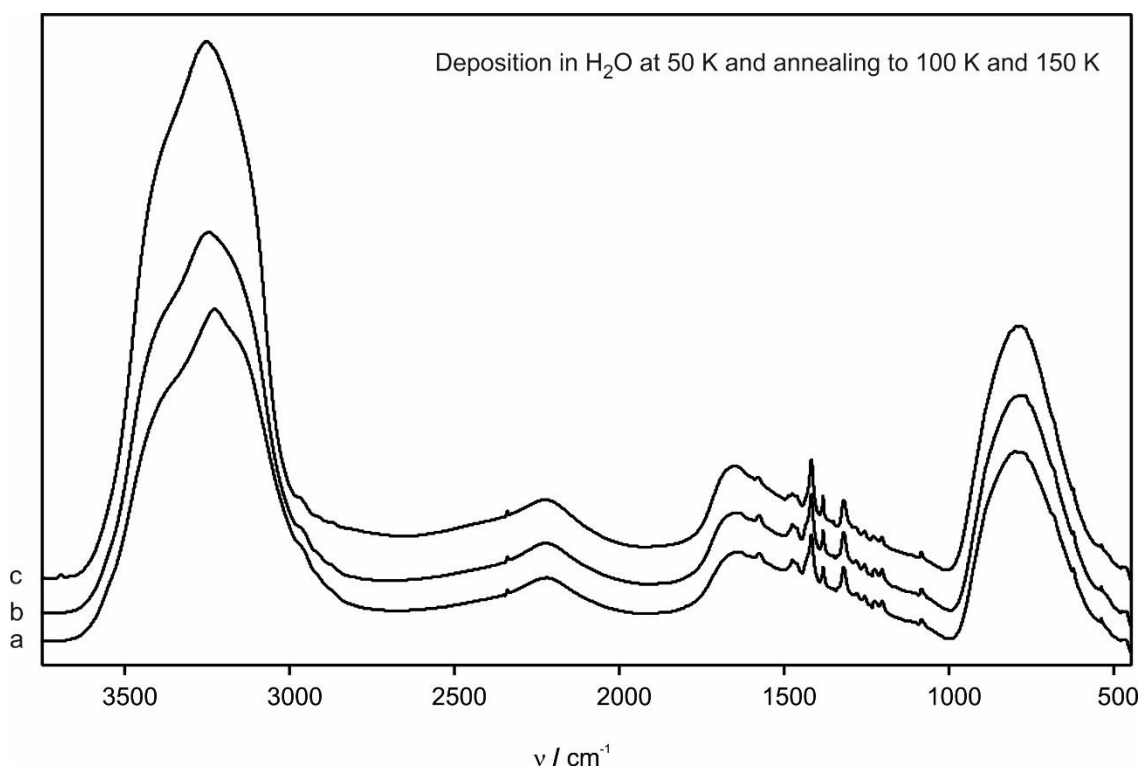


Abbildung 3.18. Erwärmen der 100 % H₂O-Matrix von Farbstoff **2**. Bei 50 K ist eine breite Absorptionsbande von 3000 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} mit Maximum bei 3251 cm^{-1} zu erkennen (amorphes Eis). Erwärmen auf 150 K a) führt zu einer ausgeprägten Bande bei 3227 cm^{-1} und zwischen 3140 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} (kristallines Eis).

Für die Absorptionbande von Farbstoff **2** im Bereich zwischen 1150 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} ist allerdings keine merkliche Veränderung bis zu einer Temperatur von 150 K in zu erkennen und die Struktur von Farbstoff **2** bleibt relativ unverändert. Das resultierende Spektrum oberhalb von 150 K entspricht aufgrund des Verdampfens der Wassermatrix dem von Farbstoff **2** ohne Isolation

in Matrix (Abb. 3.18). Dies ist analog zu dem Erwärmungsexperiment, das bereits von Farbstoff **2** in der Argonmatrix durchgeführt wurde (Abb. 3.6). Beide Spektren nach Erwärmen der Matrizen sind absolut identisch. Das Spektrum von Farbstoff **2** ohne Matrix ist also unabhängig von der anfänglich verwendeten Matrix durch das Evaporieren dieser zu erhalten.

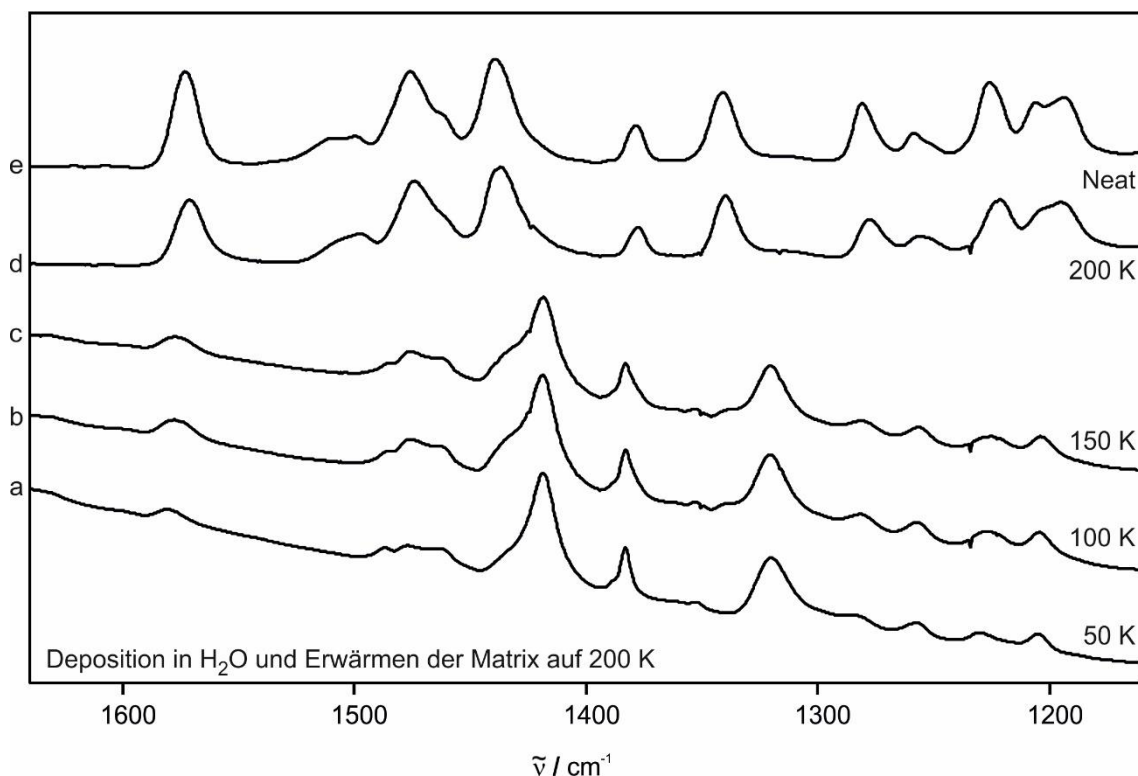


Abbildung 3.19. Erwärmen der 100 % H₂O-Matrix von Farbstoff **2** in Schritten von 50 K. Bis zu 150 K ändern sich die Spektren nicht merklich, lediglich die Banden verbreitern sich etwas. Bei d) 200 K entsprechen die Spektren e) der Deposition von Farbstoff **2** ohne Matrixisolation.

UV/Vis-Spektrum von Farbstoff **2 in 100% H₂O-Matrix:** Um die empirische Polarität von amorphem H₂O Eis vor und nach der Transformation zu kristallinem H₂O Eis zu untersuchen wurde Farbstoff **2** bei 3 K in 100 % H₂O-Matrix isoliert und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Die erhaltene Matrix wurde anschließend auf 150 K erwärmt und zurück auf 3 K gekühlt, um kristallines H₂O-Eis zu erhalten. Die Spektren wurden zudem mit denen von Argon und Krypton verglichen. Da sich unsere Erdatmosphäre zu 78 % aus Stickstoff zusammensetzt, ist zudem interessant zu wissen, in welchem Ausmaß die höhere Polarisierbarkeit von N₂ gegenüber anderen Edelgasen einen Einfluss auf

die gemessene empirische Polarität hat (Abb. 3.20). Die gemessenen Absorptionsbanden sowie die daraus berechneten molaren Übergangsenergien wurden tabellarisiert (Tab 3.3). Die Absorptionsbande in der amorphen H₂O-Matrix wurde bei 425 nm gefunden, nur geringfügig um 8 nm im Vergleich zur wässrigen Lösung bei RT mit 433 nm blausverschoben (Tab. 3.1). Wassereis erfährt bei einer Temperaturerhöhung zwischen 142 K und 160 K aufgrund einer strukturellen Reorganisation der H₂O-Moleküle innerhalb des Eises einen Übergang von amorphem zu kristallinem H₂O-Eis⁹⁶, der folglich die intermolekularen Kräfte innerhalb der Matrix verstärkt und die energetischen Eigenschaften des isolierten Farbstoffs beeinflusst.

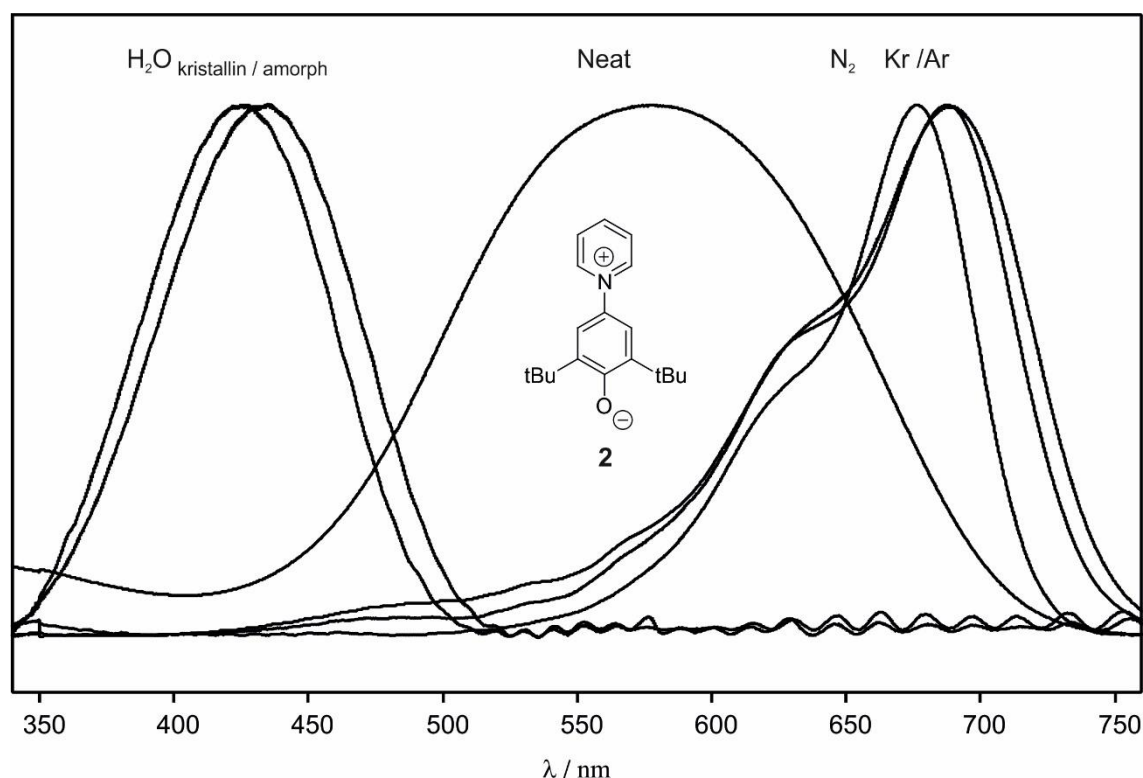


Abbildung 3.20. UV/Vis-Spektren von Farbstoff **2** in amorphem (425 nm) und kristallinem H₂O Eis (415 nm), neat (570 nm) und in N₂ (677 nm), sowie Krypton (688 nm) und Argon (688 nm).

Ein anschließendes Erwärmen der Matrix auf 150 K und anschließendes Abkühlen auf 10 K führt zu einer Verschiebung von 425 nm um 10 nm auf 415 nm und zeigt damit deutlich die höhere Polarität von kristallinem Eis gegenüber seiner amorphen Struktur. Dies ist zu erwarten, da wie bereits berichtet die

kristalline Struktur von H₂O Eis im Gegensatz zur amorphen Struktur durch ein strukturiertes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen sämtlichen H₂O Molekülen charakterisiert ist. Diese sich bildenden direkten intermolekularen Wechselwirkungen verstärken damit nun zusätzlich jegliche bereits vorhandenen Wechselwirkungen durch Induktion und folglich damit auch die Wechselwirkungen zwischen Farbstoff **2** und seiner primären Solvataion, die maßgeblich für die empirische Polarität sind, die durch **2** widergespiegelt werden. Die Absorptionsbande in der Argonmatrix befindet sich bei 688 nm, um 263 nm verschoben relativ zur Bande in der H₂O-Matrix bei 425 nm. Verglichen mit der von CHCl₃ bei 618 nm bei RT ist dies eine drastische bathochrome Verschiebung und repräsentiert den höchst unpolaren Charakter des inerten Matrixgases. Während Krypton nahezu identisch mit Argon ist, zeigt die Stickstoffmatrix bereits eine kleine hypsochrome Blauverschiebung von 12 nm nach 677 nm. Auch wenn N₂ als ziemlich unpolar gilt, ist diese Verschiebung das Ergebnis der höheren Polarisierbarkeit des N₂-Moleküls im Vergleich zu den Edelgasen.

Tabelle 3.3. Gemessene intramolekulare Ladungstransfer-Absorptionsbanden und die entsprechenden molaren Übergangsenergien für Farbstoff **2** bei 10 K. Der Wert für H₂O RT wurde zum Vergleich hinzugefügt.

Lösungsmittel	Farbstoff 2	
	Ladungstransfer-Absorptionbande (nm)	E _T (kcal mol ⁻¹)
H ₂ O kristallin	415	69.31
H ₂ O amorph	425	67.40
H ₂ O RT	433	65.98
Isolation ohne Matrix	580	49.34
Stickstoff	677	42.28
Argon	688	41.59
Krypton	688	41.54

3.5 Quantenmechanische Rechnungen zu Farbstoff 2

Rechnungen zu Farbstoff 2 Argonmatrix

Ein Vergleich der Spektren in Argon bei 3 K und ohne jegliche Matrix zeigte bereits, dass mittels Matrixisolation deutlich schmalere und schärfer aufgelöste Absorptionsbanden erhalten werden, da jegliche Rotationen der isolierten Moleküle auf diese Weise verhindert werden (Abb. 2.5). Dies ermöglicht zudem eine detailliertere Analyse sämtlicher matrixisolierter Spektren. Farbstoff 2 wurde in Gasphase über die B3LYP Hybrid-Methode^{78, 79} mit relativ großem 6-311++g(2d,p) Basissatz und empirischer D3-Dispensionskorrektur berechnet.⁸⁰ Das experimentelle Spektrum in Argon wurde anschließend mit dem berechneten verglichen (Abb. 3.21). Die Absorptionsbanden wurden tabellarisiert und anhand der Berechnungen den jeweiligen Schwingungen zugeordnet (Tab 3.4).

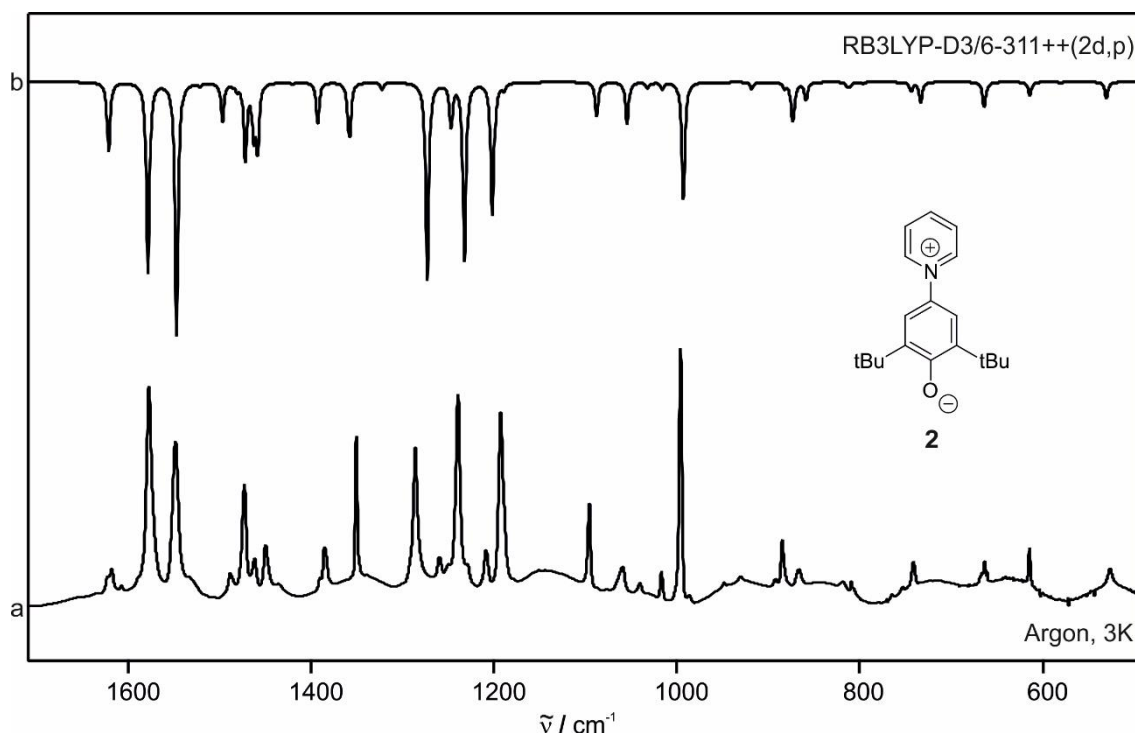


Abbildung 3.21: IR-Spektren von **2** in a) Argon bei 3 K und b) berechnet auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene mit zusätzlicher Frequenzkorrektur von 0.975.

Tabelle 3.4: IR-spektroskopische Daten von Farbstoff **2** in Argon bei 3 K und berechnet in Gasphase auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene mit Frequenzkorrektur von 0.975. Die relativen Intensitäten I_{rel} wurden anhand der höchsten Absorption bestimmt.

Argon		Berechnet		Zuordnung
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel.}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel.}}$	
1619	0.07	1622	0.28	C=C Streck. (Pyridin)
1578	1.00	1579	0.75	C=C Streck. (Phenolat)
1549	0.73	1547	1.00	C–O Streck.
1489	0.07	1497	0.16	C–H Biege. (CH ₃)
1474	0.33	1472	0.30	C–H Biege. (Pyridin)
1462	0.07	1463	0.16	C–H Biege. (CH ₃)
1451	0.16	1459	0.25	C–H Biege. (CH ₃)
1386	0.16	1393	0.16	C–H Wipp. (CH ₃)
1351	0.28	1359	0.23	C–H Wipp. (CH ₃)
1287	0.61	1273	0.79	C–N Streck.
1260	0.05	1247	0.14	C–H Biege. (Phenolat)
1240	0.64	1232	0.70	C–H Biege. (Phenolat)
1193	0.76	1202	0.52	C–H Biege. (Pyridin)
1096	0.23	1088	0.14	C–H Biege. (Phenolat)
1060	0.13	1055	0.17	C–H Biege. (Pyridin)
1041	0.04	1032	0.02	C–H Biege. (Pyridin)
1017	0.07	1016	0.03	C–H Biege. (Phenolat)
996	0.69	993	0.47	Ring-Deformation (Pyridin)
885	0.11	874	0.13	Ring-Deformation (Phenolat)
867	0.07	859	0.05	C–H Wipp. (Phenolat)
742	0.08	733	0.08	C–H Wipp (Pyridin)
664	0.07	664	0.10	C–H Wipp (Pyridin)
615	0.05	614	0.06	Ring-Deformation (Pyridin)
527	0.06	530	0.07	C–C–C Biege. (tBu)

Der gewählte große Basissatz und die flexiblen Orbital- und Polarisations-Funktionen sind essenziell, um die korrekte zwitterionische Natur des Farbstoffs zu simulieren (Abb. 2.5). Insbesondere die Deformationsschwingungen der C–H Gruppen zwischen 1100 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} werden nur so realistisch reproduziert. Die Rechnung zeigt die C–O Streckschwingung bei 1549 cm^{-1} . Solvation, wie bereits für verschiedenste organische Lösungsmittel gezeigt, (Kapitel 3.1, Abb. 3.4) verschiebt diese in den Bereich der C–H

Streckschwingungen, weshalb es äußerst wichtig ist, dass diese so realistisch wie möglich reproduziert werden. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden ist für die weitere strukturellen Analysen von IR-Spektren in H₂O-dotierten Argonmatrizen, sowie in reiner H₂O-Matrix essenziell. Die Frequenz der C–O Streckschwingung für Farbstoff **2** wurde auf 1549 cm⁻¹ berechnet und liegt damit genau zwischen den berichteten Positionen für *p*-Benzochinon (1672 cm⁻¹)¹¹⁶ und Phenol (1257 cm⁻¹)¹¹⁷. Da Pyridinium-N-Phenolate zwitterionischen Charakter besitzen wäre anzunehmen, dass diese auch näher an der Bindungslänge von Phenol und damit einer C–O Einfachbindung liegen. Nichtsdestotrotz weist die Position der C–O Streckschwingung mit 1549 cm⁻¹ vielmehr einen Doppelbindungscharakter auf. Dies ist durch die Beteiligung der Carbonylgruppe an der Konjugation beider aromatischer Ringe zu erklären. Die C–O Streckschwingung ist eher mit der des Phenoxyradikal vergleichbar, welche 1481 cm⁻¹ liegt.¹¹⁸

Das berechnete elektrostatische Potential gibt den zwitterionischen Charakter von Farbstoff **2** sehr gut wieder (Abb. 3.22).

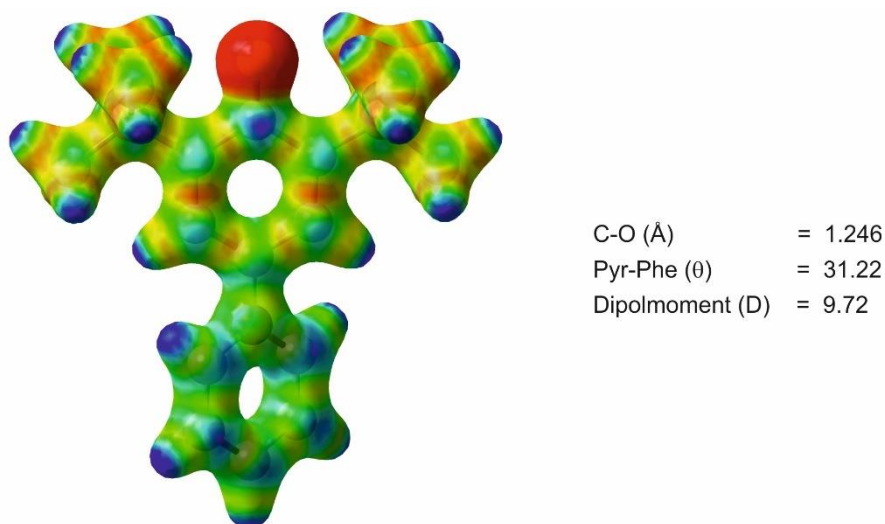


Figure 3.22: Elektrostatisches Potential von Farbstoff **2** in Gasphase berechnet auf B3LYP-D3/6-311G**(2d,p) Theorie-Ebene. Der Farbstoff besitzt eine lokalisierte negative Ladung am Sauerstoffatom und eine über den Pyridinring verteilte delokalisierte positive Ladung.

Farbstoff **2** besitzt eine Phenolatgruppe mit einem hochbasischen Sauerstoffatom und sehr hoher Elektronendichte. Diese trägt eine lokalisierte negative Ladung und kann als Elektron-Paar-Donor (EPD) und Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor (HBA), fungieren. Im Gegensatz dazu beherbergt der Pyridin-Ring eine delokalisierte positive Ladung, so dass der Farbstoff zudem mit HBD-Lösungsmitteln und mit EPA-Spezies durch HBA/HBD- und EPA/EPD-Wechselwirkungen sowie mit EPD-Lösungsmitteln interagieren kann. Ein genauerer Blick auf die Elektronendichte des Sauerstoffatoms zeigte auch, dass sich die höchste Elektronendichte im Bereich der freien Elektronenpaare befindet.

Rechnungen zu 2...H–OH Komplexen in H₂O-dotierter Argonmatrix

2...H–OH Komplexe mit einem H₂O Molekül: Durch die starke Beteiligung der C–O Streckschwingung an der Konjugation des erweiterten π -Systems ist Farbstoff **2** in der Lage verschiedene Komplexe mit einem H₂O Molekül einzugehen. So können sich 2...H–OH-Komplexe über die σ -Orbitale sowie die π -Orbitale ausbilden. Des Weiteren ist es möglich, dass ein H₂O Komplex mit dem Pyridinring eingegangen wird (Abb 3.23). In den experimentellen Spektren zu den Untersuchungen der Mikrosolvatation in 0.5 % und 1 % H₂O-dotierten Argonmatrizen konnten bereits zwei Komplexe mit Position der C–O Streckschwingung bei 1531 cm⁻¹ und einer bei 1525 cm⁻¹ nachgewiesen werden.

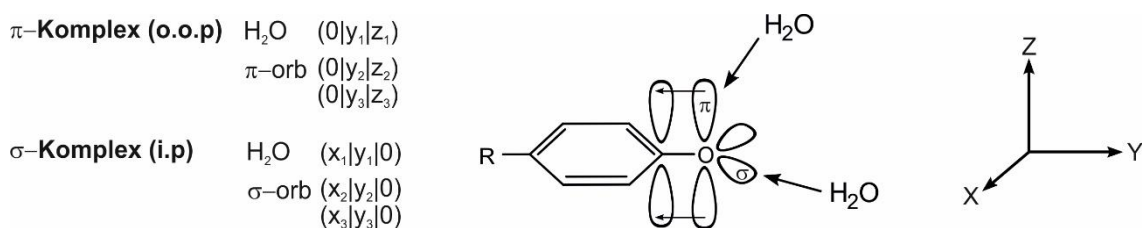


Abbildung 3.23. Schematische Darstellung der σ -Orbitale und π -Orbitale für Farbstoff **2**.

Es wurden quantenmechanische Berechnungen zu möglichen Komplexen zwischen Farbstoff **2** und einem Molekül H₂O durchgeführt um alle möglichen 2...H–OH-Komplexe zu ermitteln (Abb. 3.24).

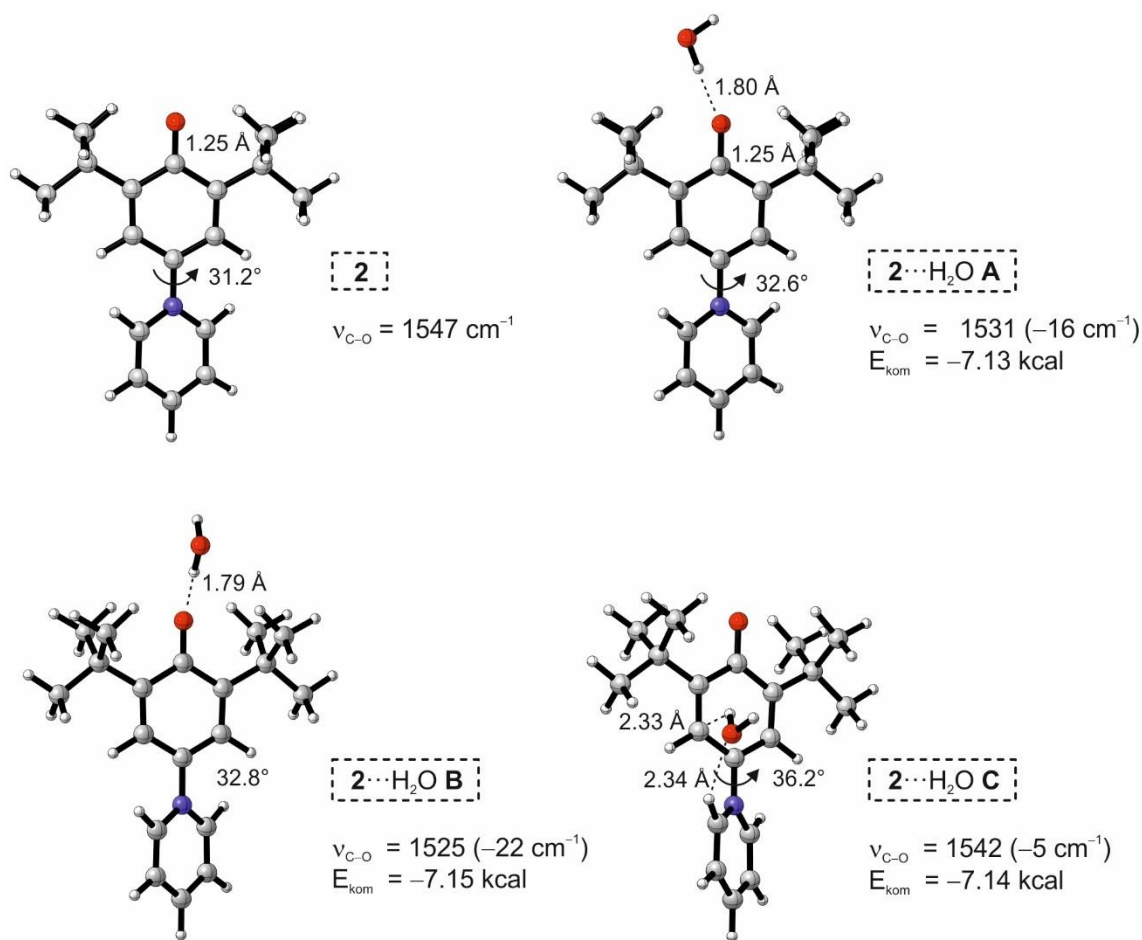


Figure 3.24: Berechnete $2 \cdots \text{H}-\text{OH}$ -Komplexe von Farbstoff **2** mit einem Molekül H_2O auf (B3LYP-D3/6-311G**(2d,p)) Theorie-Ebene. Komplex **A** zeigt eine Bindung über die sp^2 hybridisierten Orbitale der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms in molekularer Ebene, Komplex **B** eine Bindung über das p-Orbital außerhalb der molekularen Ebene und **C** die Bindung über das π -System des Phenolringes.

Die möglichen Strukturen für die jeweiligen $2 \cdots \text{H}-\text{OH}$ Komplexe mit den niedrigsten Energien wurden über die MMH-Methode (multiple minima hypersurface) ermittelt.¹¹⁹ Für diese Methode wurde zuallererst ein limitierender Kasten mit einer Kantenlänge von 5 Å um das Sauerstoffatom herum erzeugt. Dieses ist laut berechnetem elektrostatischem Potential in Gasphase (Abb. 3.22) der bei weitem elektronegativste Bereich von Farbstoff **2**. Innerhalb dieses Kastens wurden 100 zufällig generierte Startgeometrien und Positionen für das zu komplexierende H_2O Molekül generiert und anschließend auf relativ kleiner B3LYP-D3/6-31++G(2d,2p) Theorie-Ebene berechnet. Im Anschluss wurden alle diejenigen Komplexe aussortiert, die mehrmals generiert wurden. Die verbleibenden Komplexe wurden anschließend auf deutlich größerer B3LYP-

D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene optimisiert und die berechneten Strukturen, geometrische Daten, sowie die Positionen der C–O Streckschwingungen und die Komplexierungsenergien tabellarisiert (Tab. 3.5). Dabei wurden drei eindeutige Hauptstrukturen ermittelt, welche je nach Bindungstyp und Bindungsformierung mit **A**, **B** und **C** betitelt wurden. Es wurden auch weitere Komplexe gefunden, allerdings handelte es sich dabei lediglich um die diversen Rotationsisomere der einzelnen Komplexetypen **A**, **B** und **C**. Die hier gezeigten Hauptstrukturen sind die berechneten energetisch günstigsten Komplexe.

Table 3.5. Berechnete geometrische Daten von Farbstoff **2** und den jeweiligen **2**⋯H–OH Komplexen mit einem aggregiertem H₂O Molekül.

	2	2 ⋯H–OH A	2 ⋯H–OH B	2 ⋯H–OH C
C–O (cm⁻¹)	1547	1531	1525	1542
C–O (Å)	1.25	1.25	1.25	1.25
CO–H₂O (Å)	---	1.80	1.79	---
Phe(C)–H₂O (Å)	---	---	---	2.33
Pyr(H)–OH₂ (Å)	---	---	---	2.34
Pyr-Phe (°)	31.2	32.6	32.8	36.2
E_{Komplex} (kcal/mol)	---	7.13	7.15	7.14
Dipolmoment (D)	9.72	12.50	11.97	9.22

Die berechneten C–O Streckschwingungen der Komplexe **A** und **B** sind mit den gemessenen Positionen der Banden, welche nach dem Erwärmen der 0.5 % und 1 % H₂O-dotierten Argonmatrizen bei 1531 cm⁻¹ und 1525 cm⁻¹ entstanden sind, identisch (Abb. 3.25). Die Bande im experimentell gemessenen IR-Spektrum bei 1531 cm⁻¹ entspricht dem **2**⋯H–OH **A** Komplex. In diesem Fall liegt das H₂O Molekül in derselben Ebene wie Farbstoff **2** und bildet mit diesem einen Komplex über die sp²-hybridisierten freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms aus. Die Bande bei 1525 cm⁻¹ entspricht dem **2**⋯H–OH **B** Komplex. In diesem Komplex entsteht die Bindung des H₂O Moleküls über die aus der Ebene heraus delokalisierten π-Elektronen des Sauerstoffatoms. Im Gegensatz zu den Komplexen **A** und **B** basiert die Komplexierung des **2**⋯H–OH **C** Komplexes auf

der direkten Interaktion mit dem π -System des Phenolringes. Diese gerichteten nicht-kovalenten Wechselwirkungen entsprechen exakt den Bereichen mit negativem elektrostatischem Potential von Farbstoff **2**, die das Sauerstoffatom und, in geringerer Menge, der Phenolring sind (Abb. 3.22).

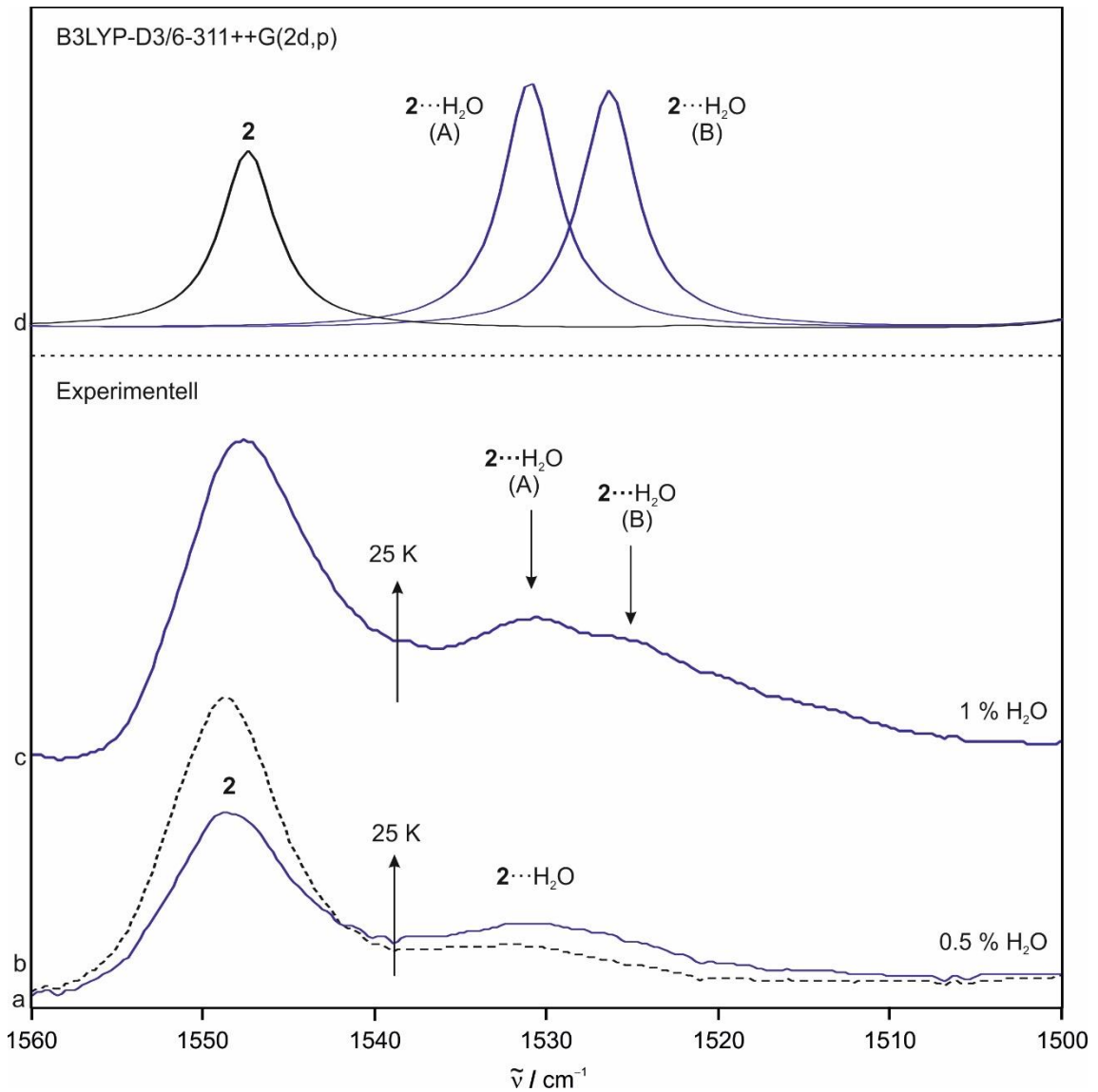


Figure 3.25. IR-Spektren von Farbstoff **2** in a) 0.5 % H₂O-dotierter Argonmatrix bei 3 K und b) nach Erwärmen auf 25 K, sowie c) nach Erwärmen in 1 % H₂O-dotierter Argonmatrix. Die Positionen der C–O Streckschwingung der experimentellen **2**⋯H–OH Komplexe stimmen mit denen der d) berechneten Komplexe auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene überein.

2...2H-OH Komplexe mit zwei H₂O Molekülen: Analog zu der Bildung der 2...H-OH mit einem H₂O Molekül wurde die MMH-Methode¹¹⁹ verwendet um mögliche Komplexe mit jeweils zwei H₂O Molekülen zu erstellen. Als Grundlage dafür wurden die bereits errechneten Komplex Typen **A**, **B** und **C** verwendet und in einer neuen Box, welche um das bereits aggregierte H₂O Molekül gelegt wurde, das zweite H₂O Molekül hinzugefügt. Auf diese Weise wurden die Komplex Typen **AA**, **AC**, **BB** und **BC** ermittelt (Abb. 3.26). Auch hier wurden weitere Komplexe gefunden, allerdings handelte es sich dabei abermals um Rotationsisomere und es werden nur die energetisch günstigsten diskutiert.

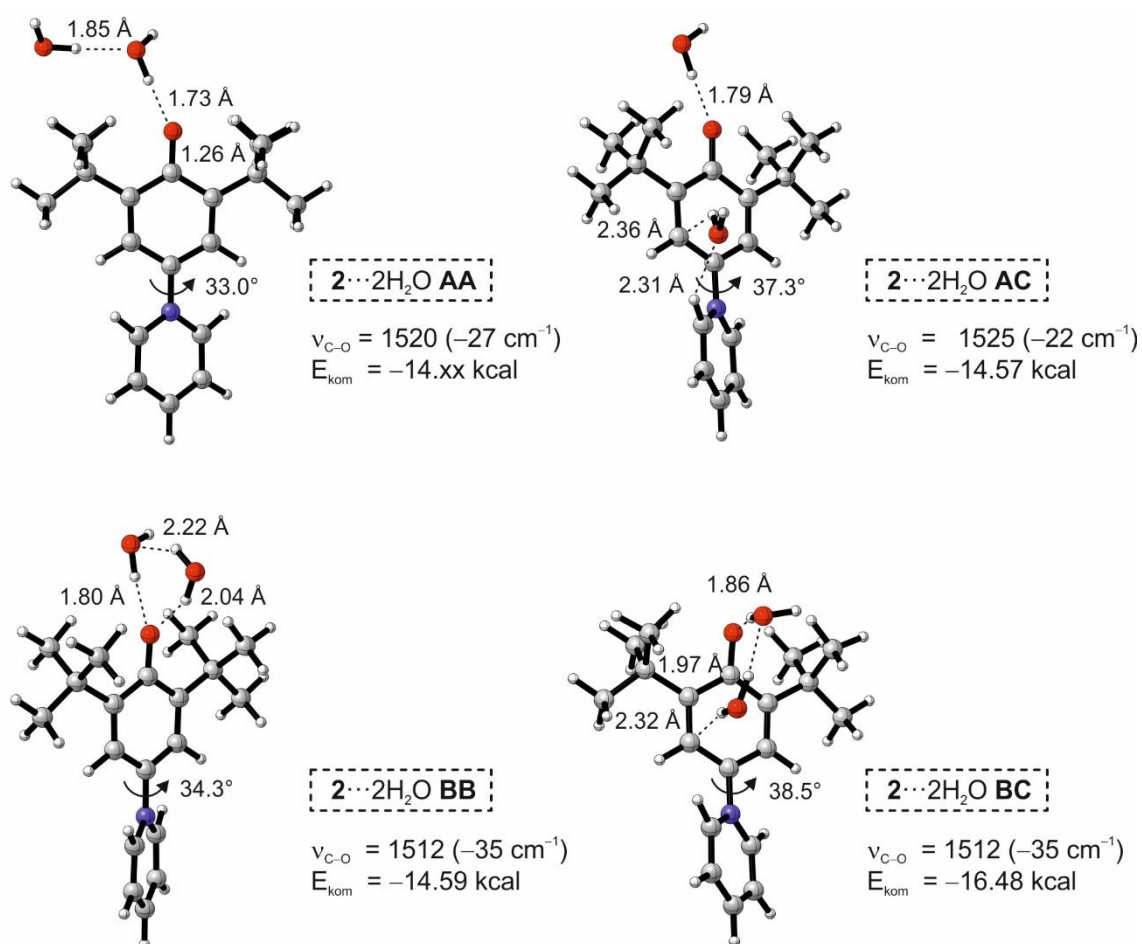


Figure 3.26: Berechnete 2...H-OH-Komplexe von Farbstoff **2** mit zwei Molekülen H₂O auf (B3LYP-D3/6-311G**(2d,p)) Theorie-Ebene. Komplex **AA** zeigt eine Bindung über die sp^2 hybridisierten Orbitale der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms in molekularer Ebene analog zu **A** mit linear aggregiertem H₂O Molekül, Komplex **B** simultane Bindung zweier H₂O Moleküle über das p-Orbital und **AC** und **BC** die entsprechenden Bindungen über das π -System.

Die berechneten C–O Streckschwingungen der $2 \cdots 2\text{H-OH}$ Komplexe **AA** mit 1520 cm^{-1} und **BB** mit 1512 cm^{-1} stimmen mit der entstehenden breiten Absorptionsschulter nach Erwärmen der 0.5 % H_2O -dotierten Argonmatrix im Bereich zwischen 1520 cm^{-1} und 1508 cm^{-1} überein und sind im Spektrum nach Erwärmen der 1 % H_2O -dotierten Argonmatrizen deutlicher erkennbar (Abb. 3.25). Komplex **AA** bildet sich dabei durch Aggregation eines H_2O -Moleküles an Komplex **A** und Komplex **BB** durch die entsprechenden Aggregation eines H_2O -Moleküls an Komplex **B**. Vergleicht man die berechneten C–O Bindungsabstände der Komplexe **A** und **AA** und von **B** und **BB** miteinander ist erkennbar, dass sich dieser in beiden Fällen von 1.25 \AA auf 1.26 \AA erhöht. Zudem verringert sich der $\text{CO} \cdots \text{H-OH}$ Bindungsabstand von 1.80 \AA in Komplex **A** auf 1.73 \AA durch die Ausbildung des **AA** Komplexes. Dies ist das Resultat des kooperativen Effektes der H_2O Moleküle untereinander. Durch die erhöhte Stabilisierung des zwitterionischen Grundzustands und verbesserte Ladungstrennung von Farbstoff **2** nach weiterer H_2O Aggregation erhöht sich nun auch der entsprechende Pyr-Phe Torsionswinkel der jeweiligen $2 \cdots 2\text{H-OH}$ Komplexe gegenüber den $2 \cdots \text{H-OH}$ Komplexen.

Table 3.6. Berechnete geometrische Daten von Farbstoff **2** und den jeweiligen $2 \cdots 2\text{H-OH}$ Komplexen mit zwei aggregierten H_2O Molekülen.

	2	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ AA	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ AC	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ BB	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ BC
C–O (cm^{-1})	1547	1520	1525	1512	1512
C–O (\AA)	1.25	1.26	1.26	1.26	1.26
CO–H_2O (\AA)	---	1.73	1.79	1.80 / 2.04	1.86
CO–HOH–OH_2 (\AA)	---	1.85	---	2.22	1.97
Phe(C)–H_2O (\AA)	---	---	2.36	---	2.32
Pyr(H)–OH_2 (\AA)	---	---	2.31	---	---
Pyr-Phe ($^\circ$)	31.2	33.0	37.3	34.3	38.5
E_{Komplex} (kcal/mol)	---	14.xx	14.57	14.59	16.48
Dipolmoment (D)	9.72	12.28	11.74	15.24	10.75

Rechnungen zu Farbstoff 2 in H₂O-Matrix

Nach genauerer Untersuchung der verschiedenen berechneten **2**...H–OH Komplexe von **2** in Gasphase und einem Vergleich mit den experimentellen Werten der 0.5 % und 1 % H₂O-dotierten Argonmatrizen werden nun dieselben Komplexe im Wasser PCM Modell berechnet. Die daraus berechneten IR-Spektren werden ebenfalls mit den experimentellen Spektren von Farbstoff **2**, allerdings in 100 % H₂O-Matrix, verglichen. Zuvor wird jedoch das elektrostatische Potential von Farbstoff **2** ohne komplexierte H₂O Moleküle im reinen Kontinuum-Modell mit der Gasphasenberechnung betrachtet (Abb. 3.27).

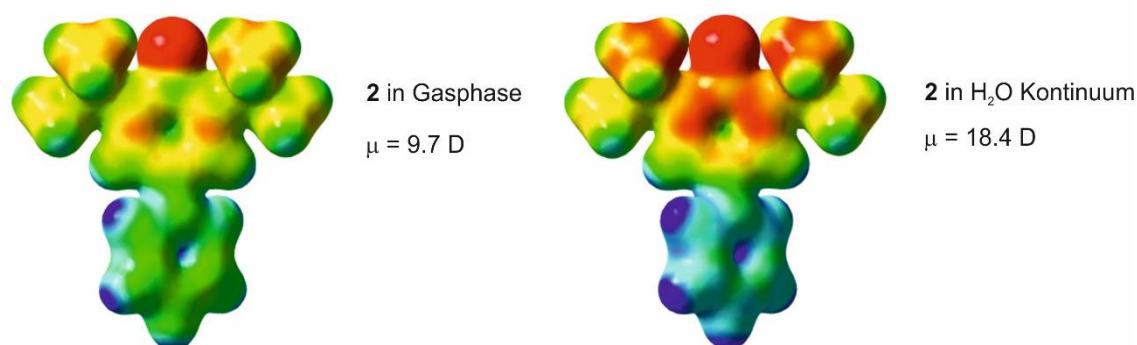


Abbildung 3.27: Elektrostatisches Potential von Farbstoff **2** in Gasphase und in Wasser PCM, berechnet auf B3LYP-D3/6-311G**(2d,p) Theorie-Ebene.

Hier wird bereits ersichtlich, dass das Einbetten des Farbstoffes in das Wasser PCM Modell den zwitterionischen Grundzustand von **2** deutlich begünstigt und zu einer erhöhten Ladungstrennung über das gesamte Molekül führt. Der Phenolring ist im Wasser PCM-Modell weitaus elektronegativer als in der Gasphasenrechnung. Analog dazu ist der Pyridinring nun elektropositiver. Dies ist auch im Einklang mit dem erhöhten Dipolmoment, welches von 9.7 D in Gasphase auf 18.4 D ansteigt. Da das reine Kontinuum-Modell direkte Wechselwirkung zwischen Farbstoff **2** und dem PCM-Hohlraum nicht beachtet, werden diese wichtigen diskreten Interaktionen im Hybriden Solvationsmodell miteinbezogen. Dabei werden dieselben Komplexe gewählt, welche schon in den Rechnungen der Gasphasen verwendet wurden (Abb. 3.28, Tab. 3.7 & 3.8).

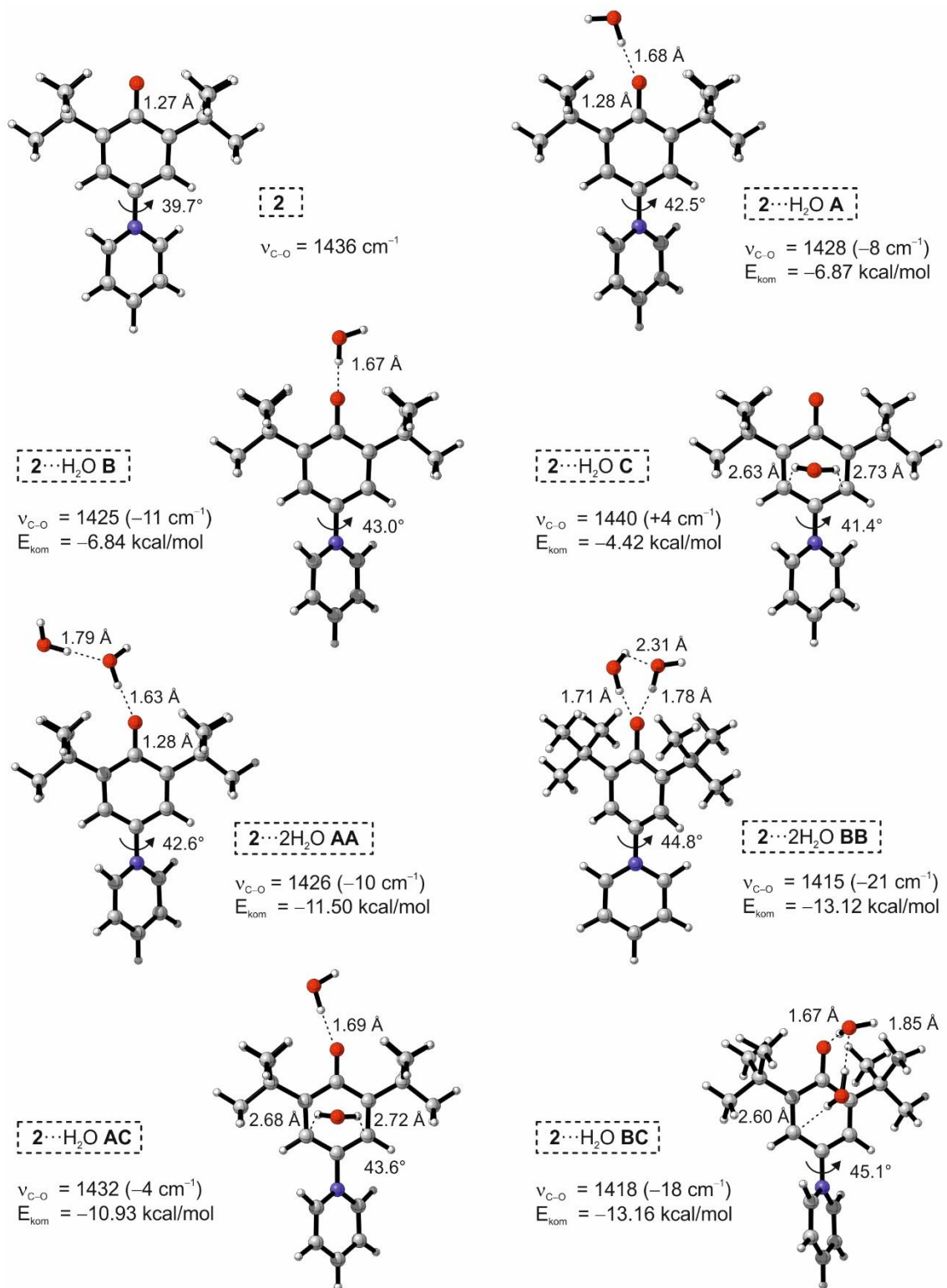


Abbildung 3.28: Berechnete $2 \cdots \text{H-OH}$ Komplexe von Farbstoff **2** mit einem und zwei Molekülen H_2O auf (B3LYP-D3/6-311G**(2d,p)) Theorie-Ebene. Komplex **A** zeigt eine Bindung über die sp^2 hybridisierten Orbitale der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms in molekularer Ebene, Komplex **B** eine Bindung über das p-Orbital außerhalb der molekularen Ebene und **C** die Bindung über das π -System des Phenolringes. Komplex **AA**, **BB**, **AC** und **BC** zeigen die Aggregation eines weiteren H_2O Moleküles an Komplex **A** und **B**. Die Komplexe **AC** und **BC** zeigen die entsprechenden möglichen Bindungen über das π -System.

Table 3.7. Berechnete geometrische Daten von Farbstoff **2** und den jeweiligen **2**...H-OH Komplexen mit einem und zwei Molekülen H₂O im Wasser PCM-Modell.

	2	2 ...H-OH A	2 ...H-OH B	2 ...H-OH C
C–O (cm⁻¹)	1436	1428	1425	1440
C–O (Å)	1.27	1.28	1.28	1.27
CO–H₂O (Å)	---	1.68	1.67	---
Phe(C)–H₂O (Å)	---	---	---	2.56/2.73
Pyr-Phe (°)	39.7	42.5	43.0	41.5
E_{Komplex} (kcal/mol)				
Dipolmoment (D)	18.38	22.9	22.19	18.82

Ein Vergleich der berechneten strukturellen Daten der Komplexe **A**, **B** und **C** im Wasser PCM Modell mit denen in Gasphase weist einige deutliche Unterschiede auf. Die Torsionswinkel der diskreten Komplexe in Gasphase liegen durch die Verwendung des Hybriden Solvatationsmodelles in Wasser PCM nun von 32.6° bis 36.2° auf 41.5° bis 42.5° vergrößert vor. Wie bereits zu den Berechnungen des elektrostatischen Potentials gezeigt wurde, ist die Ladungstrennung im Wasser PCM-Modell begünstigt (Abb. 3.27). Dies hat nun zur Folge, dass sich der Torsionswinkel zwischen dem Phenol- und Pyridinring aufgrund dieser Stabilisierung unter Verlust der Ringkonjugation kompensierend vergrößern kann. Da die Carbonylgruppe über ihre *p*-Orbitale aktiv an dieser Ringkonjugation beteiligt ist und diese durch die Konjugationsminderung im Wasser PCM nun vermindert ist, führt dies folglich dazu, dass diese Bindung etwas abgeschwächt wird. Die Beobachtungen entsprechen den Annahmen. Während die Rechnungen zu Farbstoff **2** allein den C–O Bindungsabstand in Gasphase mit 1.25 Å berechnen, erhöhen sich diese in Wasser PCM bereits auf 1.27 Å. Auch sämtliche berechneten Komplexe weisen nun einen erhöhten Bindungsabstand von 1.27 Å bzw. 1.28 Å auf. Zudem ist die Position der C–O Streckschwingung dieser um etwa 100 cm⁻¹ von 1547 cm⁻¹ bis 1525 cm⁻¹ nach 1440 cm⁻¹ bis 1425 cm⁻¹ verschoben. Die Komplexe **C** und **AC** formen nun aufgrund der erhöhten Elektronegativität des Phenolringes im Wasser PCM Hohlraum zwei direkte Wasserstoff-brückenbindungen über das π-System des Phenolrings.

Da die Makrosolvatation von Farbstoff **2** aufgrund ihrer hohen Komplexität und möglichen $2 \cdots x \text{H-OH}$ Komplexen nicht nur mit einem, sondern vielmehr mit zwei H_2O -Molekülen beschrieben werden sollte, sind diese für den Vergleich mit den experimentellen Daten der 100 % H_2O -Matrix weitaus besser geeignet. Die berechneten strukturellen Daten der **AA**, **BC**, **AB** und **AC** im Hybriden Solvations-Modell weisen gegenüber den Komplexen mit nur einem H_2O Molekül aufgrund des kooperativen Effekts, diesmal durch den PCM-Hohlraum induziert, erneut eine Erhöhung sämtlicher Torsionswinkel und Verschiebung der Position der C–O Streckschwingung auf (Tab. 3.8).

Table 3.8. Berechnete geometrische Daten von Farbstoff **2** und den jeweiligen H_2O Komplexen mit einem und zwei Molekülen H_2O in Wasser PCM.

Charakteristikum	2	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ AA	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ BB	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ AC	$2 \cdots 2\text{H-OH}$ BC
C–O (cm^{-1})	1436	1426	1415	1432	1418
C–O (Å)	1.27	1.28	1.29	1.27	1.29
CO–H_2O (Å)	---	1.63	1.77/1.71	1.69	1.67
HOH–OH_2 (Å)	---	1.79	2.31	---	1.85
Phe(C)–H_2O (Å)	---	---	---	2.59/2.67	2.60
Pyr-Phe ($^\circ$)	39.7	42.6	44.8	43.6	45.1
E_{Komplex} (kcal/mol)					
Dipolmoment (D)	18.38	21.69	25.19	21.11	10.75

Vergleicht man die berechneten IR-Spektren aller im Wasser PCM Modell berechneten $2 \cdots \text{H-OH}$ Komplexe ist zu erkennen, dass die alleinige Nutzung des Kontinuum Solvationsmodelles die Position der C–O Streckschwingung unterschätzt, während das Hybride Modell mit einbezogenen diskreten H_2O Lösungsmittelmolekülen weitaus besser mit diesen übereinstimmt. Allerdings stimmen die experimentellen und die berechneten Positionen der C–O Streckschwingungen erst dann gut überein, wenn mindestens zwei diskrete H_2O Moleküle in die Rechnung miteinbezogen werden, die den kooperativen Effekt der H_2O -Moleküle untereinander miteinbeziehen (Abb. 3.29, Tab. 3.9).

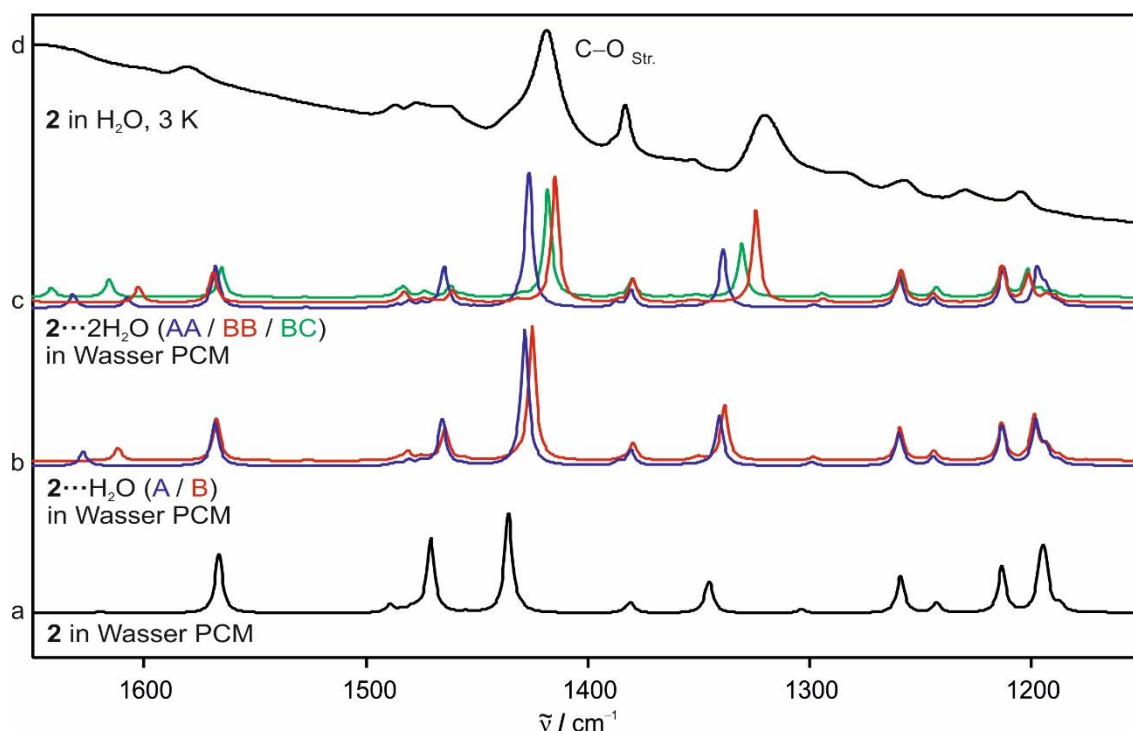


Abbildung 3.29. Berechnete IR-Spektren von Farbstoff **2** Spektren auf dem B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene in a) 100 % Argon und b) H₂O-Matrix. Es werden die Spektren in a) H₂O Kontinuum und mit Hybriden Solvationsmodell mit b) einem und c) zwei diskreten H₂O Molekülen mit dem experimentellen Spektrum in d) 100 % H₂O-Matrix verglichen.

Werden nun alle berechneten Verschiebungen der C-O Streckschwingungen von Farbstoff **2**, ausgehend von der experimentell ermittelten Position in Gasphase mit 1549 cm^{-1} , betrachtet, ist ersichtlich, dass diese insgesamt sehr gut miteinander übereinstimmen (Tab. 3.4). Bereits die berechnete Position in Gasphase mit 1547 cm^{-1} ist mit der experimentellen fast identisch. Auch die gemessenen experimentellen Verschiebungen der Bande in 0.5 % und 1 % H₂O-dotierten Argonmatrizen konnten eindeutig den berechneten **2**...H-OH Komplexen **A** und **B** zugeordnet werden (Abb. 3.25). Selbst die Berechnungen zur Makrosolvatation von Farbstoff **2** im Hybriden Solvationsmodell zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Verschiebung von $\sim 130\text{ cm}^{-1}$. Diese wurden für die Komplexe **AA**, **BB** und **BC**, welche jeweils zwei diskrete H₂O-Moleküle verwenden, mit 121 cm^{-1} bis 132 cm^{-1} berechnet (Tab 3.9).

Tabelle 3.9. Experimentelle und berechnete Rotverschiebung (cm^{-1}) der C-O Streckschwingung von Farbstoff **2** aufgrund von Mikro- und Makrosolvation von H_2O .

Komplexe		Experimentell		Rechnungen	
		Ar/ H_2O Eis	H_2O Eis	Gasphase	Water
2	---	1549	---	1547	-111
2 ··· H_2O	A	-18	---	-16	-119
	B	-24	---	-22	-122
2 ··· $2\text{H}_2\text{O}$	AA			-27	-121
	BB	<-29	-130±8	-35	-132
	BC			-35	-129

Vergleicht man die gemessenen IR-Spektren der Makrosolvation von Farbstoff **2** in H_2O , gemessen von 100 % Argon nach 100 % H_2O , mit den berechneten IR-Spektren, von **2** in Gasphase nach Wasser PCM mit zwei diskreten H_2O Molekülen, wird zudem ersichtlich, dass sämtliche Verschiebungen der Absorptionsbanden und deren relativen Intensitäten identisch sind (Abb. 3.30).

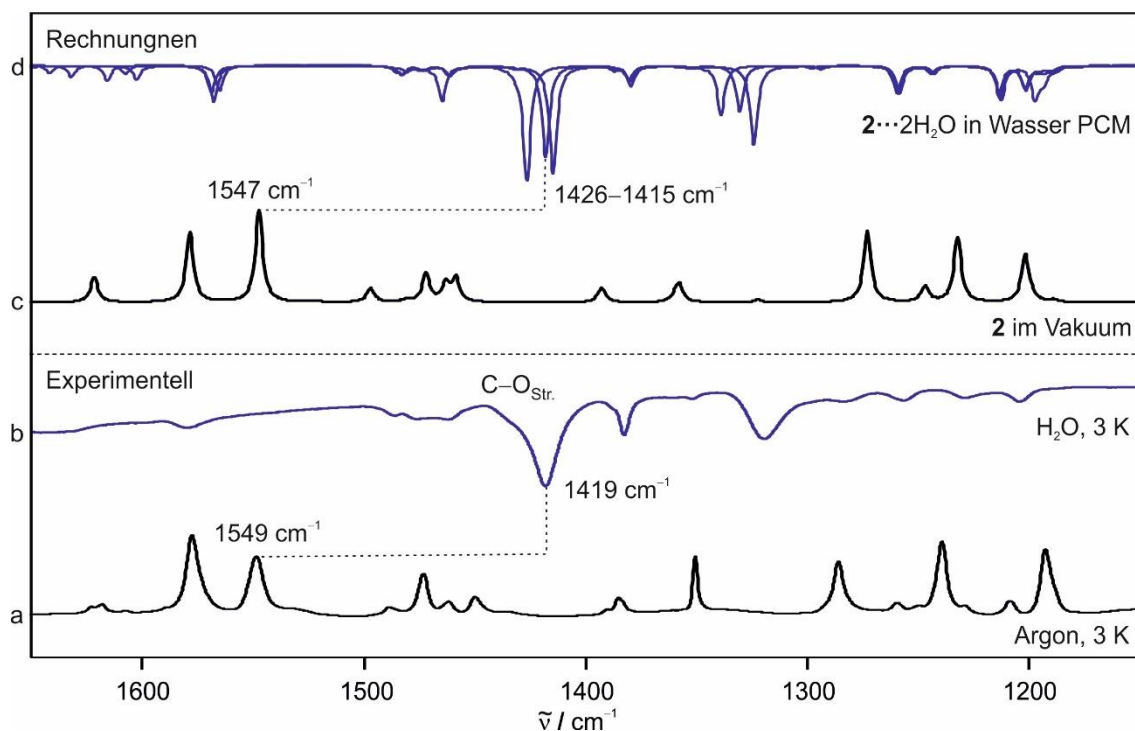


Abbildung 3.30. Gemessene IR-Spektren von Farbstoff **2** in a) 100 % Argon und b) H_2O -Matrix. Diese werden mit berechneten Spektren auf der B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene in c) Gasphase und d) Wasser PCM-Modell mit zwei diskreten H_2O Molekülen verglichen.

Rechnungen zu Farbstoff 2 in organischen Lösungsmitteln bei RT

Die experimentellen Untersuchungen der Mikro- sowie der Makrosolvatation von Farbstoff 2 in Wasser und die dementsprechenden quantenmechanischen Rechnungen zu den diversen über die MMH Methode¹¹⁹ ermittelten **2**...H–OH Komplexen zeigen, dass die IR- und UV/Vis-Spektralverschiebungen in 100 % H₂O mindestens eine Größenordnung größer sind als in 0.5 % und 1 % H₂O-dotierten Argonmatrizen, was auf den stärkeren Einfluss der Makrosolvatation auf die Solvatochromie von **2** hinweist. Zwar sind direkte Interaktionen über Wasserstoffbrückenbindungen wichtig, um die exakte Solvatochromie zu beschreiben, allerdings weniger im Sinne der Ausbildung von **2**...H–OH sondern vielmehr für die gesteigerte Induktion unter den Lösungsmittelmolekülen untereinander. Um dies genauer zu untersuchen wurden zusätzliche Berechnungen zu Farbstoff **2** in den bereits zuvor experimentell untersuchten organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die im Hybriden Solvatationsmodell berechneten Komplexe mit einem Lösungsmittelmolekül wurden zusammengestellt (Abb. 3.30). Die bisherigen Berechnungen mit H₂O zeigten bereits sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten und sollten dementsprechend auch problemlos auf andere Lösungsmittel angewandt werden können. Dabei werden in den folgenden Untersuchungen die verschiedenen Solvatationsmodelle für die organischen Lösungsmittel angewandt und die erhaltenen strukturellen Daten gegeneinander abgeglichen. Diese ergeben sich zum einen durch das Kontinuum-Modell, in welchem über das PCM-Modell lediglich einen Hohlraum um das Molekül erzeugt wird, das Diskrete Modell, in welchem die direkten Interaktionen von Farbstoff **2** mit einzelnen Lösungsmittelmolekülen direkt simuliert werden, und das Hybride Solvatationsmodell, in welchem beide Ansätze miteinander kombiniert werden können um die maximal möglichen Interaktionen zu simulieren, die das gelöste Molekül mit seiner Solvatationshülle eingehen kann.⁸³ Die jeweiligen experimentellen IR-Spektren wurden direkt mit den berechneten IR-Spektren der jeweiligen Lösungsmittelmodelle abgeglichen (Abb. 3.31) und die Positionen der C–O Streckschwingungen, sowie die entsprechenden **2**...Lösungsmittel Bindungsabstände wurden tabellarisiert (Tab. 3.10).

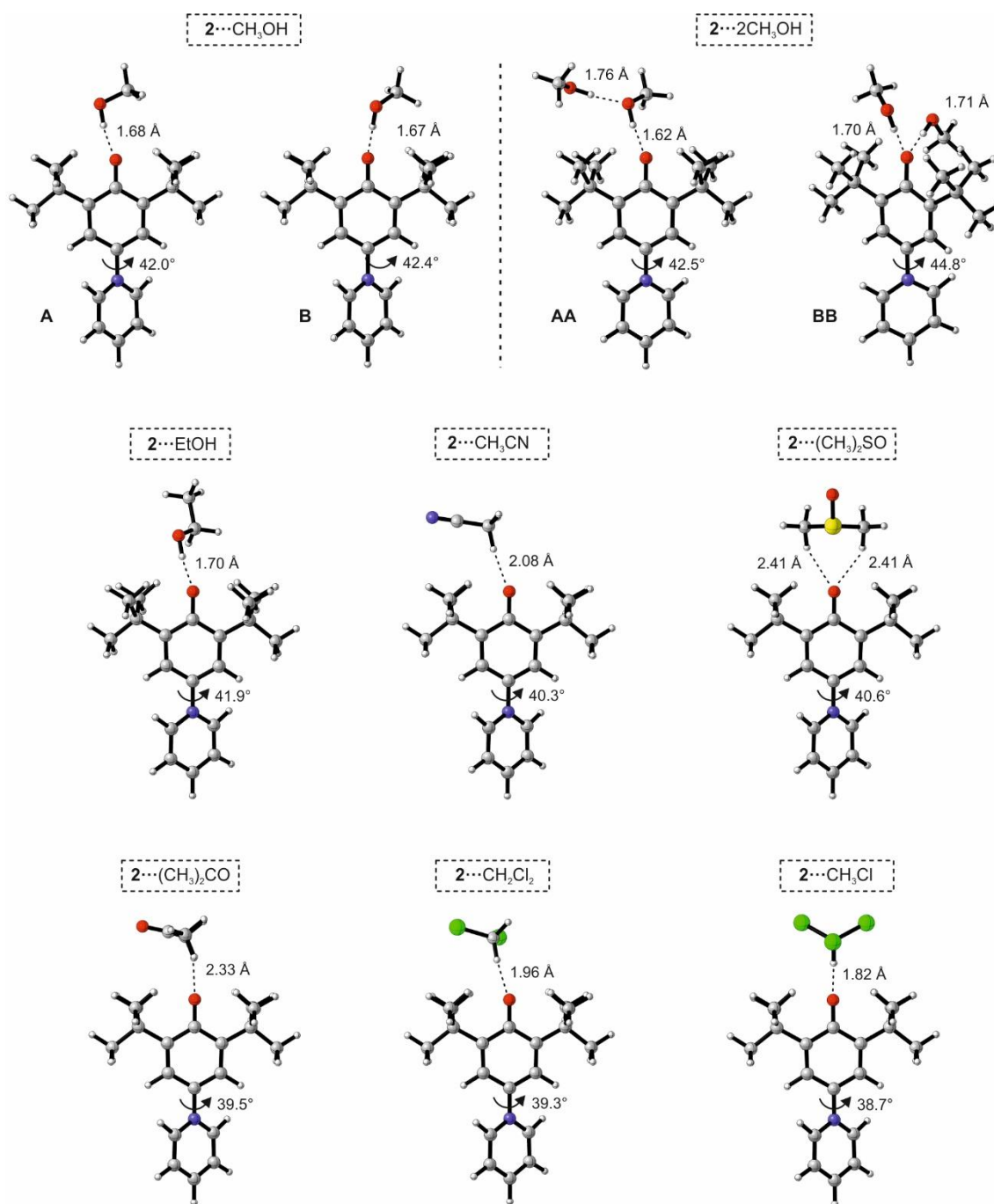


Abbildung 3.31 Repräsentative Komplexe von Farbstoff **2** mit CHCl₃, CH₂Cl₂, (CH₃)₂CO, (CH₃)₂SO, CH₃CN, EtOH und CH₃OH, berechnet mit B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) unter Verwendung des hybriden (diskreten/kontinuierlichen) Solvationsmodelles. Als geometrische Parameter werden der CO-Lösungsmittel Bindungsabstände und die von **2** adaptierten Pyr-Phe Torsionswinkel in den jeweiligen 2...Lösungsmittel Komplexen angegeben.

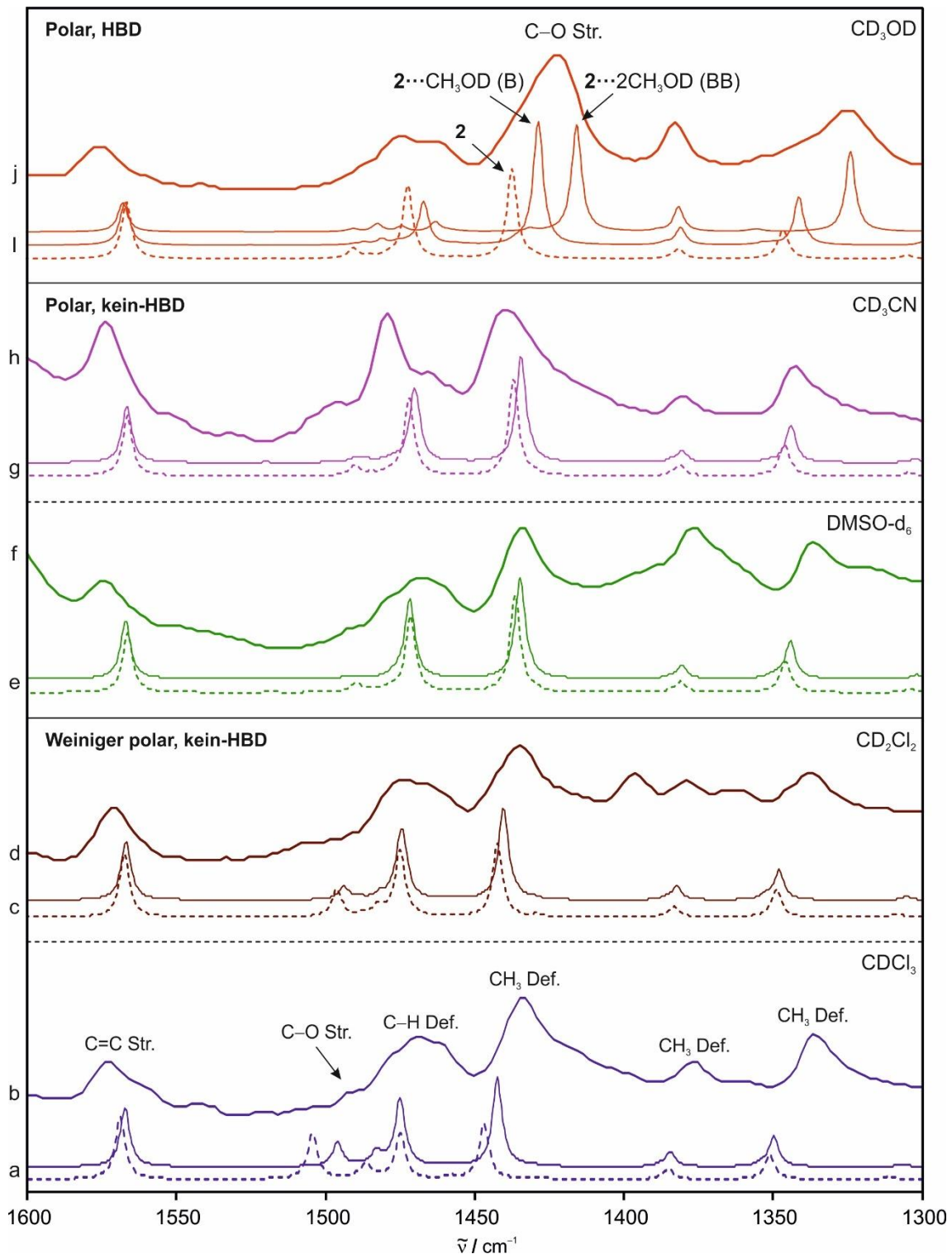


Abbildung 3.31. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten IR-Spektren von Farbstoff **2** in organischen Lösungsmitteln bei RT. a-d) Weniger polares halogeniertes CDCl_3 und CD_2Cl_2 . e-h) Polares und nicht-HBD ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und CD_3CN . i-j) Polares und HBD CD_3OD . IR-Spektren wurden auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene berechnet - einmal unter Verwendung eines Kontinuum-Solvationsmodells für **2** (gestrichelte Linie) und einmal unter Verwendung des Hybriden Solvationsmodells (durchgezogene Linie) für **2**...Lösungsmittelkomplexe. Für die Solvatisierung durch das HBD Lösungsmittel CD_3OD werden die Komplexe **2**... CD_3OD (**B**) und **2**... $2\text{CD}_3\text{OD}$ (**BB**) berücksichtigt.

Tabelle 3.10. Experimentelle und auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene berechnete Positionen der C–O Streckschwingungen von **2** aufgrund von Mikro- und Makrosolvation in organischen Lösungsmitteln. Zum Vergleich der Gasphasen wird eine Argonmatrix verwendet.

Lösungsmittel	Experimentell	Diskretes 2...Solv. Modell	Kontinuum Modell	Hybrides 2...Solv. Modell
	ν C–O (cm^{-1})	ν C– –O (cm^{-1}) (Å)	ν C–O (cm^{-1}) (Å)	ν C–O (cm^{-1}) (Å)
CD₃OD	1423	1533	1.254	1437
CD₃CN	1479/1440	1531	1.252	1472/1437
(CD₃)₂SO	1469/1435	1530	1.252	1472/1437
CD₂Cl₂	1475/1435	1535	1.251	1496/1442
CDCl₃	1490	1532	1.253	1504
Gasphase	1549	1547	1.246	1547

C–O Streckschwingungen: Berechnungen in Gasphase zeigten bereits, dass die C–O Streckschwingung von Farbstoff **2** bei 1547 cm^{-1} lokalisiert ist, in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Position in 100 % Argon bei 1549 cm^{-1} . Die berechnete Absorptionsbande verschiebt sich durch das Hinzufügen einzelner Lösungsmittelmoleküle in den diskreten Modellen nur minimal um 12 cm^{-1} bis 17 cm^{-1} nach 1535 cm^{-1} bis 1530 cm^{-1} . Auch der zugehörige C–O Bindungsabstand bleibt mit 1.25 Å so gut wie unverändert. Wie bereits während der Untersuchungen der Mikrosolvation von Farbstoff **2** in H₂O gezeigt wurde, haben einzelne und diskrete Lösungsmittelmoleküle nur einen sehr geringen Effekt auf die Struktur sowie die wiedergegebene empirische Polarität. Indirekte Wechselwirkungen mit der gesamten Solvationshülle zeigen einen weitaus größeren Einfluss. Demzufolge fällt die Verschiebung der C–O Streckschwingung in den Kontinuum-Modellen auch deutlich prägnanter aus. Diese liegen nun zwischen 1504 cm^{-1} in CHCl₃ und 1437 cm^{-1} in MeOH und sind, im Gegensatz zum diskreten Modell, in der Reihenfolge der bereits bestimmten empirischen Lösungsmittelpolaritäten der organischen Lösungsmittel angeordnet (Abb. 3.2, Tab. 3.1). Die Position der C–O Streckschwingung im hybriden Modell zieht, im Vergleich zum Kontinuum-Modell, eine weitere Verschiebung. Für CD₃CN, (CD₃)₂SO und CD₂Cl₂ beträgt diese lediglich 1 cm^{-1} bis 2 cm^{-1} , für CDCl₃ und MeOH allerdings bereits 8 cm^{-1} und 9 cm^{-1} . Da MeOH ein HBD Lösungsmittel

ist, ist diese stärkere Verschiebung erklärbar. Allerdings zeigt sich, dass die HBD Kontribution durch das azide D-Atom in CDCl_3 nicht zu vernachlässigen ist. Es wurde zudem beobachtet, dass die C–H-Deformationsmoden des Pyridinrings ($\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$) und der *tert*-Butylgruppen ($\sim 1435 \text{ cm}^{-1}$) von **2** in CD_2Cl_2 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und CD_3CN mit der C–O Streckschwingung koppeln, was eine eindeutige Bestimmung erschwert. Zu diesem Zweck wurde Farbstoff **2** erneut mit dem Kontinuum- und Hybriden Modell berechnet, allerdings wurden sämtliche ^1H Atome durch ^{10}H Atome ausgetauscht, um die erwähnten Frequenzkopplungen zu unterdrücken (Abb. 3.31).

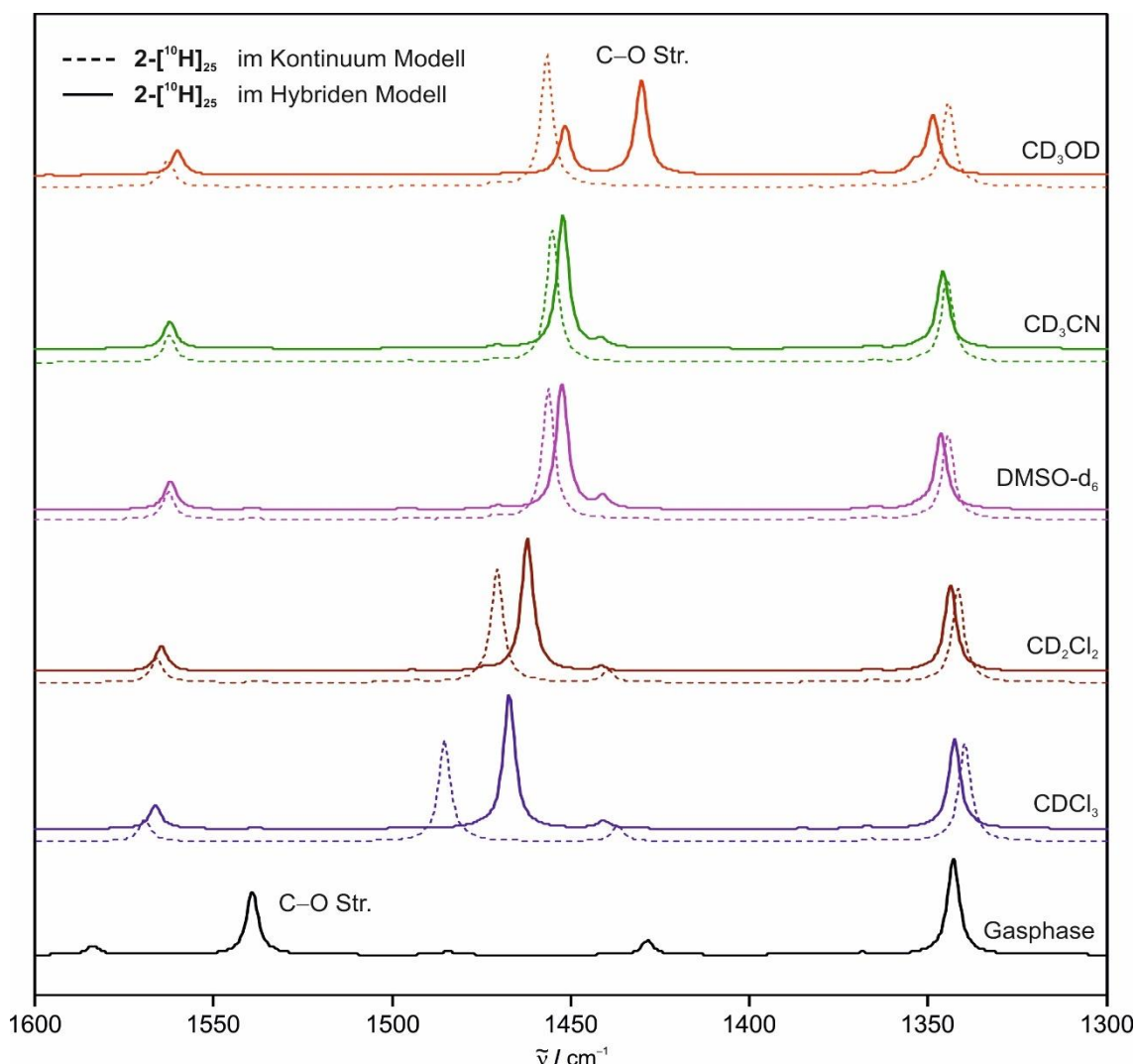


Abbildung 3.31. Effekt des Kontinuum- und Hybriden Solvationsmodelles auf die C–O Streckschwingung von Farbstoff **2**. Die Masse aller 25 H-Atome wurde künstlich auf 10 a.u. erhöht um C–H-Deformationsmoden, die mit dieser überlappen, zu verdrängen. Die IR-Spektren von $2\text{-}[^{10}\text{H}]_{25}$ auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene berechnet. Dabei wurde jeweils das Kontinuum- (gestrichelte Linie) sowie das Hybride Solvationsmodells (durchgezogene Linie Spur) in: a) Gasphase, b) CDCl_3 , c) CD_2Cl_2 , d) $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, e) CD_3CN und f) CD_3OD verwendet.

Die Positionen der gemessenen C–O Streckschwingungen von Farbstoff **2** in den jeweiligen organischen Lösungsmitteln stehen im Einklang mit der von Katrizky *et al.*^{27, 28} festgesetzten Klassifizierung von Lösungsmitteln nach ihrer Polarität und eine Gruppierung in die dementsprechenden Klassen ist zu beobachten. Diese ergeben sich aus den weniger polaren und nicht-HBD-bildenden (CD_2Cl_2 , CDCl_3), polaren und nicht-HBD-bildenden (DMSO, CD_3CN), und polaren HBD-bildenden (CD_3OD) Lösungsmitteln. Die weniger polaren, wie CHCl_3 und CH_2Cl_2 und die polaren, wie DMSO und MeCN, decken getrennte, wenn auch nah beieinander liegende Bereiche ab und nur die Positione der C–O Streckschwingungen für MeOH als HBD Lösungsmittel weicht mit einer weitaus stärkeren Rotverschiebung davon ab. Ein direkter Vergleich der experimentellen IR-Spektren von Farbstoff **2** in CD_3OD bei RT und H_2O bei 3 K zeigt, dass diese beinahe identisch zueinander sind. Auch die berechneten IR-Spektren sämtlicher berechneter **2**... H_2O und **2**... CD_3OD Komplexe stimmen überein (Abb 3.32).

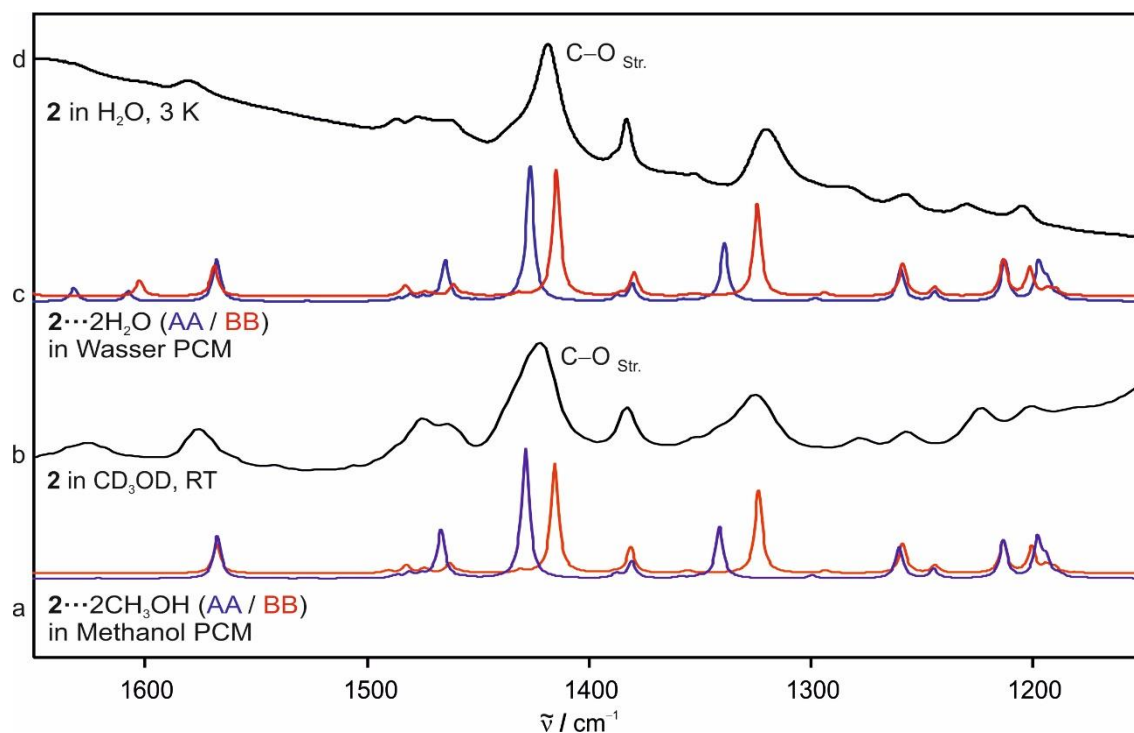


Abbildung 3.32. Berechnete IR-Spektren von Farbstoff **2** Spektren auf der B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene in a) 100 % Argon und b) H_2O -Matrix. Es werden die Spektren in a) H_2O Kontinuum und mit Hybriden-Solvatationsmodell mit b) einem und c) zwei diskreten H_2O -Molekülen mit dem experimentellen Spektrum in d) 100 % H_2O -Matrix verglichen.

Pyr-Phe Torsionswinkel: Obwohl die Positionen der C–O Streckschwingungen von Farbstoff **2** nach der Polarität des verwendeten Lösungsmittels in Gruppen klassifiziert werden können, stellen diese einen schlechten Indikator dar, um mit der empirischen Polarität korreliert zu werden, die durch Farbstoff **2** widergespiegelt wird. Die Absorptionsbanden der C–O Streckschwingungen und der Ladungstransfer-Absorptionsbanden liegen zwar in derselben Reihenfolge vor, korrelieren allerdings nicht miteinander. Es ist allerdings interessant zu untersuchen, ob der Pyr-Phe Torsionswinkel, welcher sich mit steigender Lösungsmittelpolarität kontinuierlich vergrößert, in einem linearen Zusammenhang steht zur gemessenen empirischen Polarität. Zu diesem Zwecke wurden sämtliche Pyr-Phe Torsionswinkel des Diskreten, Kontinuum und Hybriden Solvatationsmodelles von Farbstoff **2** in den jeweiligen organischen Lösungsmitteln zusammen mit den gemessenen Ladungstransfer-Absorptionsbanden tabellarisiert und anschließend diskutiert. Des Weiteren wurden die entsprechenden Ladungstransfer-Absorptionen über die ZINDO Methode berechnet, um zu überprüfen, ob diese energetischen Eigenschaften ebenfalls mit derselben Übereinstimmung rekonstruiert werden können, wie es für die IR-Spektren und die Struktur des Farbstoffes möglich war (Tab. 3.10).

Tabelle 3.10: Experimentelle Ladungstransfer-Absorptionsbanden von Farbstoff **2** und auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene berechneten Pyr-Phe Torsionswinkel, sowie über die ZINDO Methode berechnete Ladungstransfer-Absorptionen aufgrund von Mikro- und Makrosolvation in organischen Lösungsmitteln. Zum Vergleich wird die Gasphasenrechnung verwendet.

Lösungsmittel	Experimentell	Discretos 2···Solv. Modell		Kontinuum Modell		Hybrides 2···Solv. Modell	
	λ (nm)	λ (nm)	Pyr-Phe (°)	λ (nm)	Pyr-Phe (°)	λ (nm)	Pyr-Phe (°)
H₂O (B)	433		32.8		39.7		43.0
MeOH (B)	483	726	32.8	479	39.4	459	42.5
EtOH	521	724	32.7	485	39.2	468	42.0
MeCN	553	721	32.3	477	39.4	480	40.4
DMSO	555	720	32.4	475	39.5	493	40.5
Aceton	578	720	32.1	491	39.0	508	39.5
CH₂Cl₂	601	–	32.2	533	38.0	–	39.4
CHCl₃	618	–	32.7	599	36.5	–	38.8
Gasphase	687	713	31.2	713	31.2	–	–

Direkten 2...Lösungsmittel Interaktionen allein, wie im Falle des Diskreten Solvatationsmodelles, haben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Struktur und die durch Farbstoff **2** reflektierte Polarität. Das Diskrete Modell berechnet sämtliche Pyr-Phe Torsionswinkel zwischen 32.1° und 32.8°, was mit dem in Gasphase berechnetem Winkel von 31.2° fast identisch ist. Erst das Kontinuum-Modell berechnet die Torsionswinkel deutlich vergrößert zwischen 36.5° und 39.7°, was mit der Beobachtung vereinbar ist, dass die primäre Solvation und deren indirekte Wechselwirkungen mit **2** der Hauptgrund für dessen solvatochrome Eigenschaften sind. Das Hybride Modell hingegen vergrößert die Torsionswinkel weiter auf 38.8° und 43.0° und zeigt nun eine hervorragende Korrelation mit den gemessenen empirischen Polaritäten (Abb. 3.33).

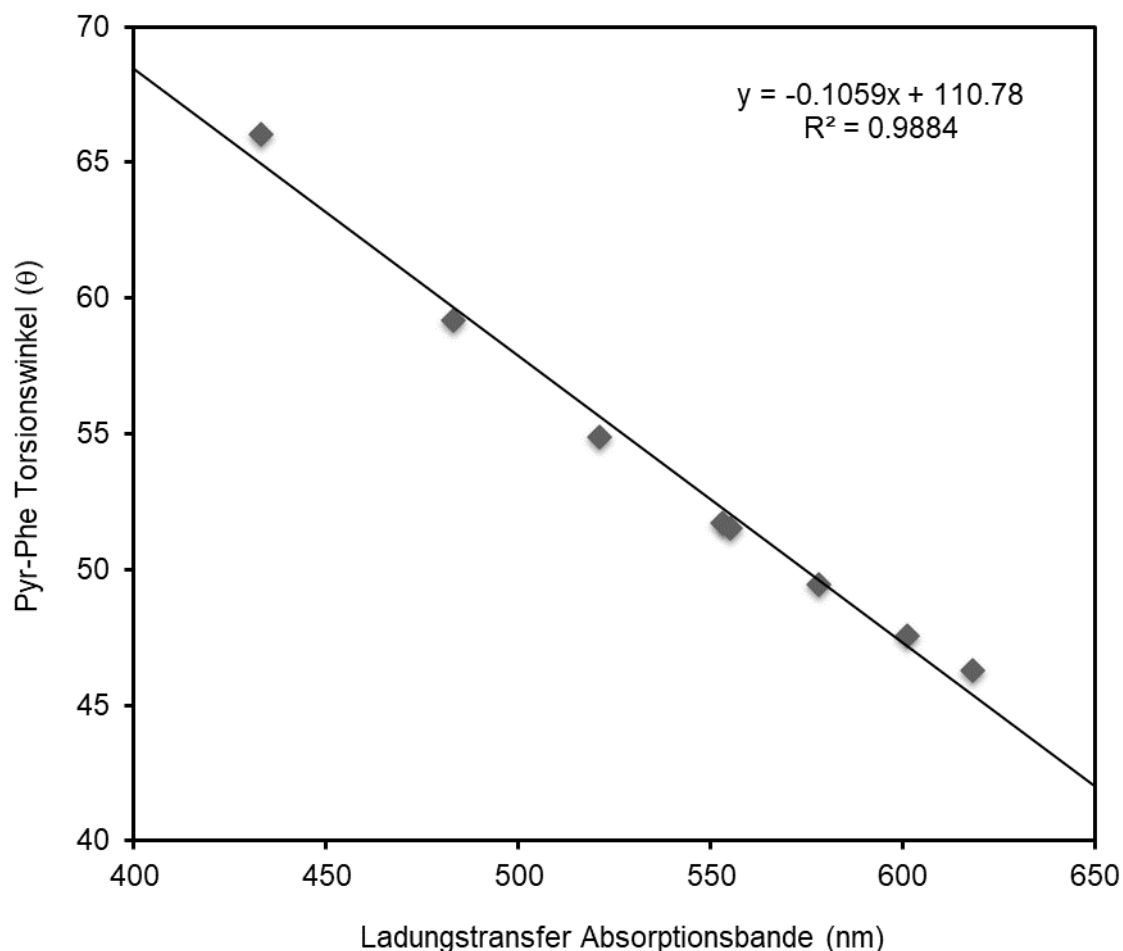


Abbildung 3.33: Lineare Korrelation zwischen den experimentell gemessenen Ladungstransfer-Absorptionsbanden bei RT und den auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene berechneten Pyr-Phe Torsionswinkeln von Farbstoff **2** in den Hybriden Solvatationsmodellen. Die verwendeten organischen Lösungsmittel sind H₂O, MeOH, EtOH, MeCN, Aceton, DMSO, CH₂Cl₂ und CHCl₃. (8 Datenpunkte, R² = 0.99).

Aufgrund der stetig zunehmenden Wechselwirkungen mit steigender Polarität der Solvatationshülle, erhöht sich die Stabilität des Grundzustandes des zwitterionischen Farbstoffes. Dies führt auch zur Vergrößerung des Pyr-Phe Torsionswinkels. Dieser korreliert perfekt mit den gemessenen Ladungstransfer-Absorptionsbanden. Der vom Farbstoff **2** adaptierte Torsionswinkel hängt dabei von zwei gegenläufigen Effekten ab. Diese sind zum einen die Konjugation zwischen dem aromatischen Pyridin- und Phenol-Ring, welche einen Winkel von 0° anstreben, zum anderen ist es die sterische Hinderung, welche ihrerseits nur einen Winkel von 90° bevorzugt. Aufgrund der Stabilisierung des zwitterionischen Grundzustandes seitens des Lösungsmittels und der damit einhergehenden begünstigteren Ladungstrennung kann Farbstoff **2** dies nun durch eine Vergrößerung seines Torsionswinkels kompensieren. Da das Sauerstoffatom an der Konjugation teilnimmt, beeinflusst dies auch die C–O-Bindungslänge. Da der solvatochrome Effekt und damit die empirische Polatität, die durch Farbstoff **2** reflektiert wird, hauptsächlich durch die Stabilisierung seines Grundzustandes bestimmt wird und ein Stabilitätsgewinn direkt durch die Vergrößerung des Torsionswinkels ersichtlich wird, zeigt diese Auswertung der verschiedenen Torsionswinkel des Diskreten, Kontinuum und Hybriden Modells für Farbstoff **2** in den gewählten organischen Lösungsmitteln eindeutig drei Punkte auf:

- 1) Die Bildung eines einzelnen **2**...H–OH Komplexes führt zu kleinen spektralen Verschiebungen in Relation zur Gesamtverschiebung.
- 2) Der Hauptanteil der spektralen Verschiebung sowie der Strukturänderung des Farbstoffs **2** in H_2O erfolgt aufgrund der stabilisierenden Wechselwirkungen mit der gesamten Hydrathülle.
- 3) Die Effekte von polaren Lösungsmitteln als Ganzes (Makrosolvatation) auf Pyridinium-N-Phenolate müssen von individuellen Wechselwirkungen mit diesen (Mikrosolvatation) klar unterschieden werden.

Ladungstransfer-Absorptionbanden: Die Simulationen der Ladungstransfer-Absorptionbanden von Farbstoff **2** wurden in der Literatur hauptsächlich über die ZINDO-Methode berechnet, da diese in der Regel in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Banden sind und entsprechende Rechnungen über die DFT-Methode den solvatochromen Effekt nicht wiedergeben konnten.

Nichtsdestotrotz wurden Rechnungen mit verschiedenen DFT- und ab-initio-Methoden durchgeführt. Da die Position der Bande vom dem von **2** adaptierten Torsionswinkel abhängt, wurde diese zudem für feste Werte zwischen 20° und 60° berechnet. Dabei wurde die Bande sowohl in Gasphase (Tab. 3.11) als auch im Wasser PCM-Modell (Tab. 3.12) berechnet. Auch unsere Ergebnisse zeigen, in Übereinstimmung mit denen in der Literatur, dass die über ZINDO berechneten Werte sinnvoll sind, wenn auch nicht in perfekten Übereinstimmungen, während die der DFT-Methode den solvatochromen Effekt nicht reproduzieren können.

Tabelle 3.11: Position der Ladungstransfer-Absorptionsbande (nm) von Farbstoff **2**, berechnet mit ZINDO und mehreren TD-DFT-Funktionalen über verschiedene Geometrien in der Gasphase.

Geometrie	Pyr-Phe / °	ZINDO	TD-B3LYP	TD-CAM-B3LYP	TD-LC- ω PBE	TD-M06-2X	TD- ω B97XD
B3LYP	31.2	713	548	520	502	512	514
CAM-B3LYP	32.8	717	550	519	497	512	511
MP2	27.8	690	538	509	500	502	505
B3LYP	20.0 (fix)	681	531	503	493	496	499
B3LYP	30.0 (fix)	708	546	517	501	510	511
B3LYP	40.0 (fix)	756	574	545	517	538	536
B3LYP	50.0 (fix)	837	629	595	546	588	581
B3LYP	60.0 (fix)	974	736	680	588	675	656

Table 3.11: Position der Ladungstransfer-Absorptionsbande (nm) von **2**, berechnet mit ZINDO und mehreren TD-DFT-Funktionalen über verschiedene Geometrien im Wasser PCM Modell.

Geometrie	Pyr-Phe / °	ZINDO	TD-B3LYP	TD-CAM-B3LYP	TD-LC-wPBE	TD-M06-2X	TD-wB97XD
B3LYP	39.7	468	550	458	388	458	437
CAM-B3LYP	45.1	451	563	448	372	448	425
MP2	41.6	459	556	453	381	453	431
B3LYP	20.0 (fix)	479	508	472	431	468	459
B3LYP	30.0 (fix)	474	528	457	397	456	439
B3LYP	40.0 (fix)	467	551	458	388	458	437
B3LYP	50.0 (fix)	459	588	460	378	462	435
B3LYP	60.0 (fix)	450	642	464	370	468	435

3.6 Schlussfolgerung

Die Effekte der Mikro- sowie Makrosolvatation eines Pyridinium-N-Phenolates durch polare Lösungsmittel wurden mit spektroskopischen Methoden untersucht und gegeneinander abgewägt. Die gemessenen IR-Spektren von Farbstoff **2** in Matrizen bei 3 K und organischen Lösungsmitteln bei RT stimmen dabei mit theoretischen Rechnungen zu **2** auf B3LYP-D3/6-311++G(2d,p) Theorie-Ebene unter Verwendung verschiedener Solvatationsmodelle sehr gut überein. Da allerdings festgestellt wurde, dass die Polarität von Argon im genutzten Argon PCM überschätzt wird, wurde zur Rationalisierung der Experimente in H₂O-dotierten Argonmatrizen das Diskrete Gasphasen-Solvationsmodell verwendet. Die in Gasphase berechnete Frequenz der C-O Streckschwingung (1547 cm⁻¹) liegt nur um 2 cm⁻¹ rotverschoben zur experimentell bestimmten (1549 cm⁻¹) vor. Farbstoff **2** weist solch sensible solvatochrome Eigenschaften auf, dass die aufgenommenen UV/Vis Spektrum sogar eine messbare Verschiebung von 12 nm zwischen festem Ar (688 nm) und N₂ (677 nm) zeigen.

Die Mikrosolvatation von **2** in Wasser wurde erfolgreich durch einen Vergleich der experimentellen IR- und UV/Vis-Spektralverschiebungen in verschiedenen H₂O-dotierten Argonmatrizen mit berechneten **2**...H₂O Komplexen aufgeschlüsselt. In 1 % H₂O/Ar Matrizen finden sich zwei Absorptionbanden bei 1531 cm⁻¹ und 1525 cm⁻¹, welche um -18 cm⁻¹ und -24 cm⁻¹ zur der C-O-Streckschwingung von **2** in Argon (1549 cm⁻¹) verschoben sind. Diese stimmen hervorragend mit den berechneten spektralen Verschiebungen von -16 cm⁻¹ (Komplex A) und -22 cm⁻¹ (Komplex B) der **2**...H₂O Komplexe überein, die im Hybriden Solvatationsmodell mit einem diskreten H₂O Molekül im H₂O-PCM berechnet wurden. Diese Komplexierung zeigt sich auch in einer Rotverschiebung der symmetrischen O-H-Streckschwingung des freien monomeren Wassers (3638 cm⁻¹). Rotverschoben dazu, bei 1520 cm⁻¹ (mehr als -29 cm⁻¹ verschoben) wird eine breite Absorptionsschulter gefunden, die den berechneten **2**...2H₂O Komplexen (AA, BB und BC) mit zwei diskreten H₂O Molekülen zugeordnet werden kann (um 27-35 cm⁻¹ verschoben). Aus der Breite der Absorptionsschulter wird eine weitere Aggregation von H₂O Molekülen um **2** mit sequenziell kleineren spektralen Verschiebungen ersichtlich.

Diese experimentelle Rotverschiebung von -187 cm^{-1} (Komplex **A**) und -200 cm^{-1} (Komplex **B**) sind höher als die entsprechende Verschiebung (-167 cm^{-1}) des analogen Wasserkomplexes des Phenoxyradikals in Matrizen, was das höhere Dipolmoment und die Basizität der Phenolatgruppe von **2** widerspiegelt.

Zur Untersuchung der Makrosolvatation wurde **2** in LDA-Wassereis untersucht. Das IR-Spektrum zeigt eine breite Absorptionsbande bei 1419 cm^{-1} , welche gegenüber der Absorptionsbande in Argon (1549 cm^{-1}) sehr stark rotverschoben (um -130 cm^{-1}) ist. Diese Verschiebung und das Gesamtspektrum können weder durch das Wasser PCM Solvatationsmodell allein (-111 cm^{-1}), noch unter zusätzlicher Berücksichtigung der mono-solvatisierten **2**...H₂O Komplexe **A** und **B** ($-119/-122\text{ cm}^{-1}$) im Hybriden-(Diskret/Kontinuum)-Lösungsmittelmodell reproduziert werden. Eine Mischung der di-solvatisierten **2**...2H₂O Komplexe (AA, BB und BC) ist notwendig um eine Verschiebung ($-130 \pm 8\text{ cm}^{-1}$) zu simulieren, die mit der experimentellen übereinstimmt. Insgesamt führen Komplexierungen von **2** mit H₂O über die π -Elektronen des anionischen Sauerstoffs außerhalb der Ebene (in den Komplexen B, BB und BC) aufgrund seines partiellen π -Charakters zu stärkeren C–O-Frequenzverschiebungen.

Die Position der Ladungstransfer-Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum von **2** liegt in LDA-Wassereis (425 nm) gegenüber flüssigem Wasser (433 nm) blauverschoben vor. Der Phasenübergang zu kristallinem Eis führt zu weiterer Blauverschiebung (415 nm). Während LDA-Wassereis eine hohe strukturelle Unordnung aufweist, besitzt kristallines Wassereis eine ausgeprägte periodische Struktur. Der Gewinn an Ordnung führt nun zu deutlich stärkeren H-Bindungen und zur Blauverschiebung. Diese Struktur ist der in flüssigem Wasser zwar ähnlich, allerdings weist das H-Bindungsnetzwerk bei kryogenen Temperaturen einen deutlich ausgeprägteren H-Bindungsaustausch auf, was auch an der Schärfung der O-H Streckschwingung beim Übergang von flüssigem Wasser zu LDA und schließlich zu kristallinem Wassereis erkennbar ist. Die UV/Vis-Spektren in Wasser können durch Rechnungen über die ZINDO-Methode und Verwendung des hybriden Solvationsschemas mit **2**...2H₂O-Komplexen (431 nm bis 443 nm) sinnvoll reproduziert werden.

Insgesamt sind sämtliche IR- und UV/Vis-Spektralverschiebungen von **2** in festem Wasser (gegenüber **2** in reinem Argon) mindestens eine Größenordnung größer als die in H₂O-dotiertem Argon, was auf den stärkeren Einfluss der Makrosolvatation auf die Solvatochromie von **2** hinweist. Auch Selbstaggregation von **2**, ohne Isolation in Matrizen, zeigt einen direkten Einfluss auf die Geometrie, die elektronische Struktur sowie die spektroskopische Signatur und führt im Vergleich zur Isolation in Argon zu ausgeprägten Verschiebungen der Ladungstransfer-Absorptionsbande (-107 nm) und der C–O Streckschwingung (-109 cm⁻¹). Zudem können die berichteten Torsionswinkel von diesen Betainen in Kristallen (55 und 65° für **1**) nicht mit Gasphasenrechnungen (32°) vereinbart werden und weisen deutlich kleinere Winkel auf. Betaine erfahren demnach bereits eine große Veränderung ihrer Geometrie, elektronischen Struktur und der spektroskopischen Eigenschaften beim Übergang vom Einzelmolekül in Gasphase zur primären Solvatationshülle. UV/Vis Messreihen in bis zu 15 % H₂O-dotierten Argonmatrizen zeigen einen beinahe linearen Anstieg mit der Verschiebung der Ladungstransfer-Absorptionbande in diesem Bereich, der bereits 72 % der Gesamtverschiebung im Vergleich zur den in reinen Wassereis gewonnenen Daten ausmacht.

Durch die Kombination aus experimentellen IR-spektroskopischen Daten und theoretischen Rechnungen wurde die Untersuchung der Hydratation von **2** auf organische Lösungsmittel ausgedehnt. Es zeigte sich, dass die Erhöhung der Lösungsmittelpolarität die Stabilisierung des zwitterionischen Grundzustandes von **2** zugunsten der Ladungstrennung begünstigt und dadurch das Dipolmoment sowie den Pyr-Ph Torsionswinkel erhöht, was zu einer Blauverschiebung der Ladungstransfer-Absorptionsbande von **2** führt. Allerdings kann der große spektrale Abstand von 70 nm zwischen Acetonitril und Methanol nicht allein mit dem Kontinuum-Solvationsmodell erklärt werden, da ähnliche Dipolmomente (18.1 D) und Interplanarwinkel (39.4°) vorhergesagt werden. Das Miteinbeziehen von spezifischen H-Bindungswechselwirkungen führt im Fall von Methanol mit einem und zwei MeOH Molekülen sogar zu einer Blauverschiebung der Absorptionsbande von **2** in Methanol um etwa 20-30 nm. Dieser Effekt korreliert mit einer Zunahme des Torsionswinkels, und ist eindeutig in Wasser, Methanol und Ethanol (starke HBD-Lösungsmittel) und in geringerer Menge in CHCl₃

(schwacher HBD) vorhanden. Berechnungen in der Gasphase lokalisieren die C–O Streckschwingung von **2** bei 1547 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der Argonmatrix (1549 cm^{-1}). Diese verschiebt sich nach 1504 cm^{-1} im Chloroform PCM. Im Hybriden Solvatationmodell mit explizitem CDCl_3 wird die Bande nach 1496 cm^{-1} verschoben und ist im Einklang mit der experimentell beobachteten Bande bei 1490 cm^{-1} . Dies deutet auf eine nicht vernachlässigbare Wasserstoffbrückenbindung mit dem D-Atom in CDCl_3 hin.

Lösungsmittel mit höherer Dielektrizitätskonstante führen zu einer höheren Basizität des gelösten Stoffs und führen zu stärkeren H-Bindungswechselwirkungen. Als Folge dessen verschiebt sich die C–O Streckschwingung weiter zu niedrigeren Wellenzahlen und koppelt nun mit den C-H-Deformationsmoden am Pyridinring ($\sim 1470\text{ cm}^{-1}$) und den *tert*-Butylgruppen ($\sim 1435\text{ cm}^{-1}$) von **2** (CD_2Cl_2 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, CD_3CN). Für eine genauere Zuordnung wurde aber in einem Modell die Masse aller 25 H-Atome künstlich auf 10 a.u. (**2**-[^{10}H]25) erhöht, sodass alle C–H Deformationsschwingungen, die mit der C–O Streckschwingung überlappen, verschoben werden. Hier zeigte sich, dass sich die künstlich lokalisierte C-O Streckschwingung der in Argon gemessenen deutlich verschiebt, aber für CD_2Cl_2 ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und CD_3OD ($\sim 1440\text{ cm}^{-1}$) nahezu identisch ist, und mit den berechneten C-O-Abständen übereinstimmt. Diese Lösungsmittel weisen keine spezifische H/D-Bindungen und daher nur geringe IR-spektroskopische Verschiebungen und große ($> 2\text{ \AA}$) C–O...H/D–X-Wechselwirkungsdistanzen auf. Das IR-Spektrum von **2** in MeOH hingegen zeigt eine intensive und breite Absorptionbande bei 1423 cm^{-1} . Diese kann nicht allein durch **2**... CD_3OD Komplexe in Methanol-PCM reproduziert werden, sodass **2**... $2\text{CD}_3\text{OD}$ Komplexe AA und BB berücksichtigt werden müssen. Insgesamt ist die Mikro- und Makrosolvatation von **2** in Methanol gemäß den IR-Messungen und berechneten Geometrien analog zu der in Wasser. Allerdings fallen die Verschiebungen im UV/Vis-Spektrum in Wasser aufgrund der höheren Massenpolarität viel größer aus als in Methanol. Dies zeigt, dass IR und UV/vis nicht quantitativ korreliert werden können, da sie sich auf die lokale Polarität der C–O-Bindung (IR) sowie die Gesamtpolarität und Stabilität des Grund- und angeregten Zustands (UV/vis) beziehen.

4 Generierung von solvatisierten Elektronen

Ein weiteres wichtiges Thema in Bezug auf interstellares H₂O-Eis ist das solvatisierte Elektron. Die Eismonde des Jupiter Io und die äußeren Galiläer Europa, Ganymed und Calisto bestehen größtenteils aus H₂O-Eis, wobei angenommen wird, dass der Calisto-Mantel bis zu 50 % aus H₂O-Eis besteht.⁹⁰ Diese Eismonde stehen unter ständiger Bestrahlung von Teilchen durch das starke Magnetfeld des Jupiter und fangen diese ohne jeglichen atmosphärischen Schutz kontinuierlich ein. Derartige Bestrahlungsprozesse können Phasenübergänge von H₂O-Eis⁹³ induzieren und beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des H₂O-Eises¹²⁰. Außerdem kann die Elektronenbestrahlung von H₂O-Eis, wie im Fall von Europa, das N₂, CH₄ und CO enthält, chemische Reaktionen innerhalb des Eises induzieren, die zu strahleninduzierten Produkten wie Alkoholen, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Aminen, Nitrilen und Peroxiden führen, die für die präbiotische und biologische Chemie von Interesse sind.^{97, 98} Dies macht die durch die Bestrahlung verursachten solvatisierten Elektronen zu Schwerpunkten der astrochemischen Forschung.⁹⁴

4.1 Natrium in Argonmatrix

Bevor Untersuchungen zur Struktur von solvatisierten Elektronen in H₂O-Eis oder deren Reaktivität durchgeführt werden können, ist es notwendig, eine zuverlässige Methode für die Abscheidung von Natrium unter Matrixisoliationsbedingungen zu finden. Es ist bekannt, dass Alkalimetalle wie Natrium eine wirksame Quelle zur Gewinnung von Elektronen auf Laborebene sind.^{102-104, 108, 112} Im Gegensatz zur Verwendung von alkalischen Vorstufen¹⁰²⁻¹⁰⁴ oder der Deposition von Doppelschichten¹¹² wird das Alkalimetall direkt in der entsprechenden Matrix abgeschieden. Dazu wurde das Matrixgas durch einen separaten Einlass zugeführt und anschließend zur gemeinsamen Abscheidung bei 3 K in einem ungefähren Verhältnis von 1:1000 gemischt. Um das elementare Natrium zu verdampfen wurde es in einer Knudsen-Zelle erhitzt. Die Abscheidung erfolgte zunächst in der Argonmatrix, um die konkreten Abscheidungsbedingungen zu ermitteln. Da bereits mehrfach berichtet wurde,

dass die resultierenden Spektren für solvatisierten Elektronen unabhängig von der verwendeten Alkalimetallvorstufe stets identisch sind, wurde Natrium gewählt. Dies zeigt gegenüber anderen Alkalimetallen höhere molare Absorptionswerte und dementsprechend sind Elektronen aus Natrium folglich leichter zu entfernen als aus Kalium oder Lithium.¹⁰⁴ Auf diese Weise wird in unseren Experimenten neben den solvatisierten Elektronen lediglich das Natrium-Kation erzeugt, welches allerdings nicht mehr im Kontakt zu diesem steht. Die Wahl des Matrixgases fiel auf Argon, da die charakteristischen Banden des 3s-3p-Übergang der beiden Triplets in Argon mit 536-554 nm und 578-595 nm im Vergleich zu Xenon und Krypton weiter auseinander liegen und sich unter diesen Bedingungen nicht so stark überlappenden.¹¹³

Für die Deposition von Natrium in einer Argonmatrix wurde elementares Natrium in einer Knudsen-Zelle auf 190°C erhitzt und anschließend mit einem Argongasstrom zur Co-Abscheidung gemischt. Die Abscheidung erfolgte für 30 Minuten auf ein auf 8 K gekühltes spektroskopisches Fenster, Ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen, und die Matrix anschließend für 15 Minuten auf 25 K erwärmt (Abb. 4.1). Die gemessenen Positionen der Absorptionsbanden wurden ermittelt und mit den in der Literatur berichteten Werten für die Isolation von Natrium in Argon verglichen (Tab. 4.1).^{113, 121}

Tab. 4.1: Gemessene Absorptionsbande und berichtete Werte für Natrium in Argonmatrizen.

	Bailing ¹¹³	Meyer ¹²¹	Experimentell
	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]
A [nm]	594.5	596.5	
	587.5	583.5	
	577.5	571	565 - 600
B [nm]	554	553	554
	545	544	546
	536	535	537

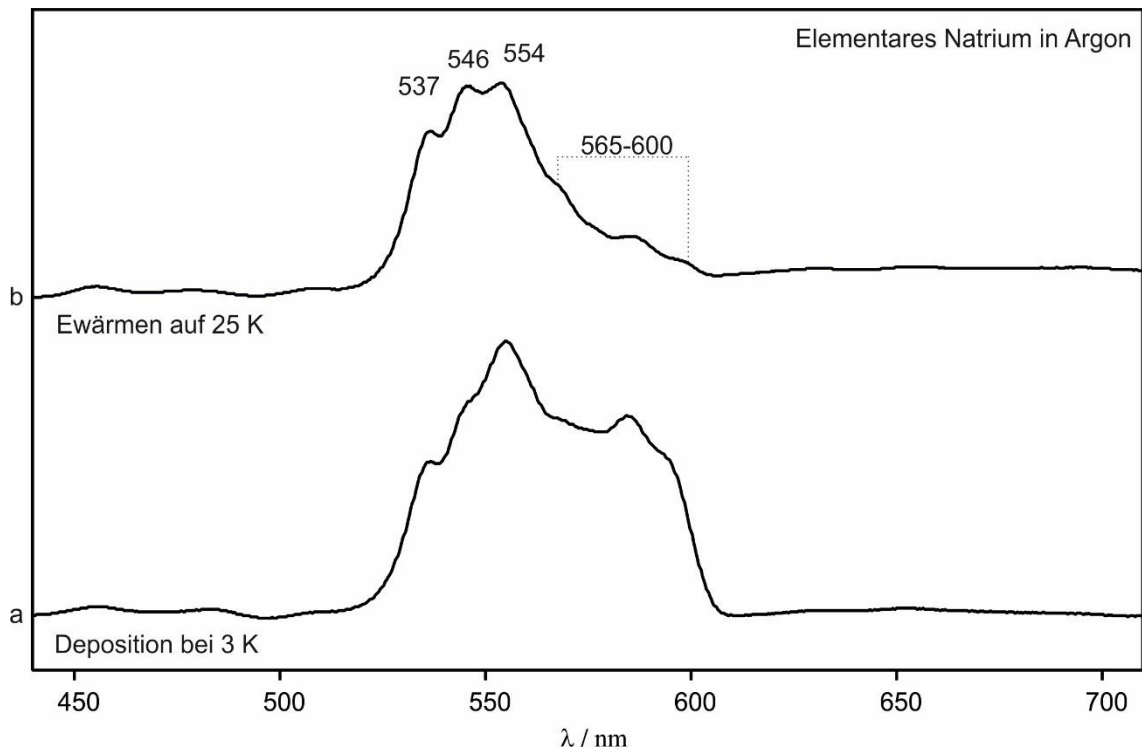


Abbildung 4.1. a) Deposition von elementarem Natrium in Argon bei 3 K. Das "blaue Triplet" erscheint im Bereich zwischen 554 nm und 537 nm und das "rote Triplet" zwischen 565 nm und 600 nm. b) Nach 15-minütigem Erwärmen auf 25 K nimmt die Intensität des roten Triplets ab.

Das Depositionsspektrum a) zeigt zwei Triplet-Absorptionsbanden. Ein "blaues Triplet" zwischen 554 nm und 537 nm und ein "rotes Triplet" mit geringerer Intensität zwischen 565 nm und 600 nm. Die gemessenen Werte wurden mit der Literatur verglichen und stimmen mit den berichteten Absorptionsbanden von Balling¹¹³ und Meyer¹²¹ überein. Die Triplet-Absorptionsbande zwischen 554 nm und 537 nm ist mit dem 3s-3p Übergang von Natrium assoziiert. Das Triplet bei höheren Wellenlängen zwischen 565 nm und 600 nm ist mit einer anderen Gitterstelle assoziiert, die einen zweiten Zustand von Natrium beherbergt. Die Triplet Unterteilung des blauen und roten Triplets selbst ist ein Ergebnis des Jahn-Teller-Effekts. Nach dem Ausglühen nimmt diese Triplet-Absorptionsbande drastisch ab, was von Balling berichtet wurde.¹¹³ Damit wurde nun also eine Methode eingeführt um elementares Natrium effektiv in Argon zu isolieren. Das gefundene Setup wird nun benutzt, um Natrium direkt in einer H₂O-Matrix zu isolieren.

4.2 Solvatisierte Elektronen in H₂O-Matrix

Für die Deposition in einer H₂O-Matrix wurde elementares Natrium in einer Knudsen-Zelle auf 250°C erhitzt und zusammen mit H₂O-Gas für 30 min bei 3 K abgeschieden. Anschließend wurde die Matrix für 15 Minuten auf eine Temperatur von 50 K erwärmt (Abb. 4.2).

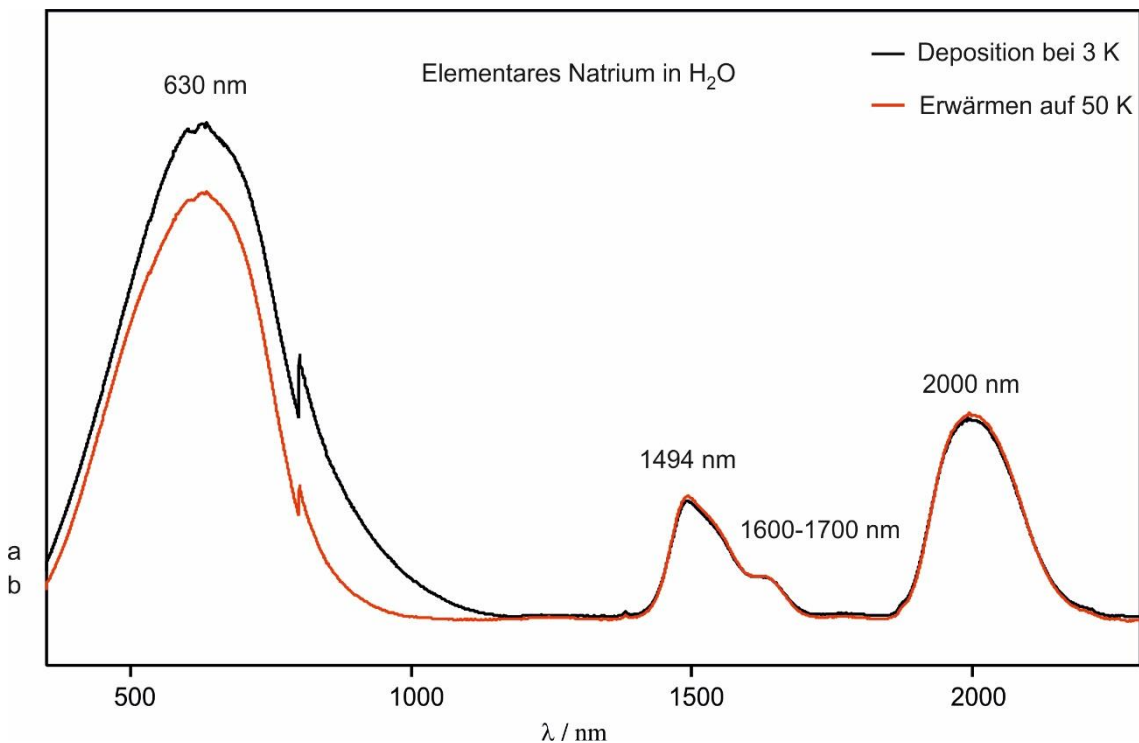


Abbildung 4.2. a) Deposition von elementarem Natrium in H₂O bei 3 K und b) nach Erwärmen auf 50 K für 15 min.

Das Depositionsspektrum in H₂O zeigt eine breite Absorptionsbande zwischen 600 nm und 660 nm mit Maximum bei 630 nm. Diese Bande wird dem bereits während der Deposition gebildeten solvatisierten Elektron zugeordnet und ist im Einklang mit der von Czapski *et al.* berichteten Absorptionsbande des solvatisierten Elektrons in Lösung, welche als eine breite Absorption im Bereich von 550 nm bis 700 nm charakterisiert wurde.¹²² Zudem war das spektroskopische Fenster intensiv blau eingefärbt. Diese Färbung ist für solvatisierte Elektronen charakteristisch, was bereits von Weyl berichtet wurde.¹⁰⁰ Auch die Absorptionen bei 1494 nm und 2000 nm passen zu denen, die von Query in seiner Arbeit über die optischen Konstanten von Wasser

berichtet wurden.¹²³ Durch das Erwärmen auf 50 K verliert die Absorptionsbande zwar an Intensität, aber selbst bei diesen Temperaturen weist das Elektron in der H₂O-Matrix eine hohe Thermostabilität auf. Eine Verifizierung, dass diese Absorptionsbande vom Vorhandensein solvatisierter Elektronen herrührt, wurde von meinem Studenten Alexander Bijan Kowsari im Rahmen seiner Masterarbeit *“Spectroscopic Investigation of Elemental Alkali Metals and Solvent-Stabilized Electrons in Cryogenic Matrices”* im Jahr 2019 mit Hilfe der EPR-Spektroskopie durchgeführt. Zudem wurde auch festgestellt, dass unabhängig davon, welches Alkalimetall in H₂O-Eis verwendet wurde, die exakt gleichen Spektren, sowohl UV/Vis als auch EPR, erhalten wurden. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von J. E. Bennet, welcher dünne Schichten von Natrium- und Kaliumatomen direkt auf H₂O absetzte, das auf einer Temperatur von 77 K gehalten wurde.¹¹²

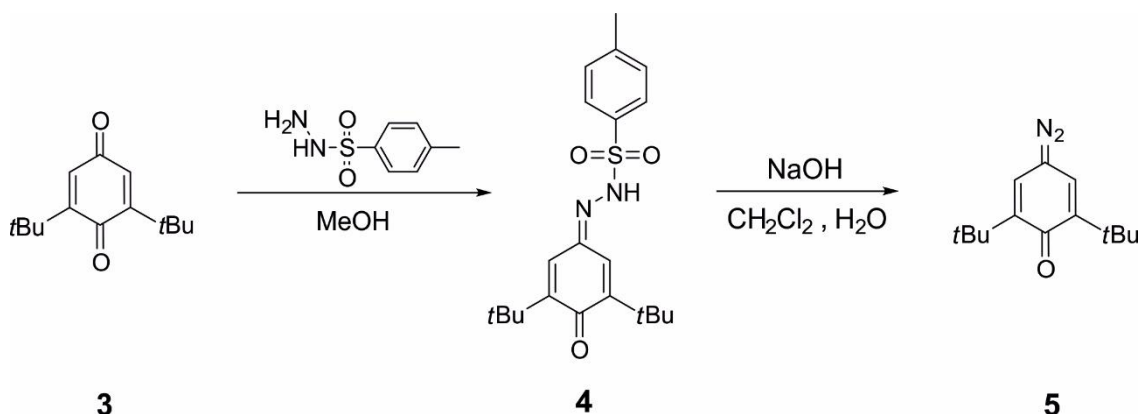
Ausblick: Diese einfache und effektive Methode zur Erzeugung stabiler solvatisierter Elektronen in H₂O-Eis ermöglicht nun eine ganze Reihe an zukünftigen Projekten. Zum einen kann gemäß der Zweistufen-Theorie¹²⁴ die exakte Elektronenlokalisierung in H₂O-Eis mittels UV/Vis-Spektroskopie und gleichzeitiger Hyperfeinstrukturanalyse über EPR-Spektroskopie untersucht werden. Nach anfänglicher Untersuchung des lokalisierten Zustands der Elektronen bei 3 K können die Matrizen auf 77 K erwärmt werden, um den Übergang vom lokalisierten zum solvatisierten Zustand zu verfolgen. Auch kann das solvatisierte Elektron in verschiedenen wasserdotierten Argonmatrizen mit Wasserkonzentrationen im Bereich von 0,5 % bis 5 % Wasser untersucht werden. Dies wird zu einem qualitativen experimentellen Verständnis der Solvationsstruktur des solvatisierten Elektrons als Funktion der Schalengröße des umgebenden Wasserhohlraums beitragen. Da das Elektron klein genug ist, um leicht durch Wassereismatrizen zu diffundieren, kann außerdem ein zweischichtiges Experiment durchgeführt werden, bei dem die erste Schicht aus Natrium in H₂O-Eis und die zweite Schicht aus einem anderen gelösten Stoff in H₂O-Eis besteht. Auf diese Weise können die katalytischen Eigenschaften des Elektrons näher untersucht werden und auch durch Elektronenstrahlung induzierte Reaktionen, wie beispielsweise in der H₂O-Kruste der Jupiter-Eismonde vorkommend, simuliert und analysiert werden. Auch eine Kombination von Farbstoff **2** mit einer Natriumschicht wäre ein interessanter Ansatz.

5 Anhang

5.1 Synthese von Farbstoff 2

Edukte und Reagenzien wurden von Lieferanten bezogen und ohne weitere Aufreinigung in der Synthese verwendet. Lösungsmittel wurden vor der Synthese aufgereinigt und gegebenenfalls nach Standardmethoden getrocknet.

2,6-Di-*tert*-butyl-benzochinon-1,4-diazid (5)



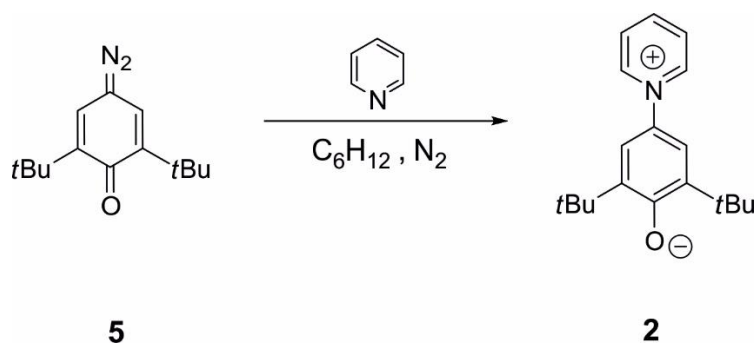
Schritt 1: Eine Lösung aus 1.1 g 2,6-Di-*tert*-butyl-benzochinon **3** (220.31 g/mol, 5 mmol) wurden in 10 ml MeOH gelöst und bei -10°C langsam zu einer Lösung aus 0.931 g *p*-toluolsulfonsäurehydrazid (186.23 g/mol, 5 mmol) in 10 ml MeOH und 1 ml HCl_{conc} gegeben. Das Hydrazon **4** setzte sich als Niederschlag ab.

Ausbeute: 944 mg leuchtend gelbe Nadeln in MeOH (62%, 304.36 g/mol, 3.1 mmol), Smp. = 121°C

Schritt 2: 944 mg Tosylhydrazon **4** (304.36 g/mol, 3.1 mmol) / 1.1 g wurden in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und in einem Scheidetrichter mit 15 g Eis und 15 ml H₂O versetzt. Es wurden 5 ml 1N NaOH wurde hinzugegeben und der Trichter für einige Minuten geschüttelt. Die Lösung nahm eine tieforange-rote Farbe an. Die organischen Phasen wurden gesammelt, nochmals mit H₂O gewaschen und zuerst über Na₂SO₄ und dann über Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 415 mg orangerote Nadeln (87%, 148.16 g/mol, 2.8 mmol); Smp. = 121°C (Zersetzung unter Bildung von N₂).

2,6-Di-*tert*-butyl-4-pyridinium-N-phenolat (**2**)



Schritt 3. Eine Lösung aus 208 mg Diazid **5** (148.16 g/mol, 1.4 mmol) in 50 ml Cyclohexan und 2.5 ml Pyridin wurde unter N₂-Atmosphäre und Lichtausschluss für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das tiefrote Betain **2** wurde abfiltriert, mit Hexan gewaschen und über Vakuum getrocknet und Pyridin Rückstände zu entfernen. Nebenprodukte wurden mittels Soxhlet-Extraktion mit Hexan entfernt. Das aufgereinigte Produkt wurde mit MeOH extrahiert und über Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 116 mg dunkelrote Kristalle (29%, 283.41 g/mol 0.41 mmol); Smp. = 251-258°C (Zersetzung)

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 8.97-9.00 (d,2H, *o*-pyridine), 8.38-8.46 (t,1H, *p*-pyridine), 8.01-8.08 (t,2H, *m*-pyridine), 7.26 (s,2H, phenol), 1.47 (s,18H, *t*Bu)

IR (KBr) ν(cm⁻¹) (rel.int.) = 3430(w), 3104(w), 3070(w), 2990(w), 2940(s), 2909(m), 2869(m), 1618(w), 1573(m), 1467(s), 1434(s), 1377(m), 1337(s), 1275(m), 1249(m), 1224(m), 1198(m), 1157(w), 1104(w), 1076(m), 879(m), 803(w), 785(m), 762(w), 750(w), 692(m), 621(w), 592(w), 533(w), 496(w), 435(w)

5.2 Matrixisolation

Alle Matrixisolationsexperimente wurden mit Standardtechniken durchgeführt, die in der Literatur beschrieben sind.^{73, 74}

Helium-Kryostat System: Um die erforderlichen kryogenen Temperaturen zu erreichen, wird ein zweistufiges geschlossenes Helium-Kühlsystem mit von Sumitomo Heavy Industries verwendet. Dieses besteht aus zwei Untereinheiten, dem Kryostaten und dem Expander. Die Kryostat-Untereinheit besteht aus einem

internen Kompressor, welcher das Helium, das nach jedem Kühlkreislauf vom Expander zurückgeführt wird, verdichtet. Da während dieser Verdichtung von Helium Wärme entsteht, strömt dieses anschließend durch einen Wärmetauscher, ein mit dem Kompressor verbundener Wasserkühlkreislauf. Da der Kompressor eine mechanische Vorrichtung ist und Öl nutzt, strömt das Helium zusätzlich durch einen Ölabscheider, der aus einem Kupfernetz besteht, in dem Öltropfen kondensiert und zum Kompressor zurückgeführt werden. Da das Helium 100 % rein sein muss, wird ein zusätzlicher Aktivkohlefilter verwendet. Die Expander-Untereinheit besitzt einen Verdränger, dessen Ein- und Auslass mit einem Drehventil verbunden ist und zwei Kreisläufe pro Umdrehung ermöglicht. Im Expander wird das einströmende komprimierte Helium insgesamt zweimal unter gleichzeitiger Abkühlung expandiert, bevor es in die Verdichter Untereinheit zurückgeführt wird. Nach mehreren Kreisläufen können so Temperaturen von 3 K erreicht werden.

Vakuum System: Um das erforderliche Hochvakuum von 10^{-7} mbar zu erreichen, wird eine Öldiffusionspumpe verwendet, die an eine Rotationspumpe, der Vorpumpe, angeschlossen ist. Diffusionspumpen sind Treibmittelpumpen, mit denen ein Ultrahochvakuum von bis zu 10^{-8} mbar erreicht werden kann. Im Boden der Arbeitskammer befindet sich das Siedegefäß, welches mit Mineralöl, gefüllt ist das sich durch eine hohe Oxidationsstabilität und niedrigen Dampfdruck von 10^{-8} mbar auszeichnet. Der Siedekessel wird durch eine Heizplatte beheizt, die unter der Arbeitskammer angebracht und von mehreren Steigrohren mit kleinen Dampfstrahlöffnungen überdacht ist. Durch diese gelangt das gesiedete Öl in die Arbeitskammer der Pumpe. Durch eine äußere Wasserkühlung der Kammer kondensiert das Öl wieder und fließt anschließend in den Siedebehälter zurück, während es sämtliche Moleküle der Restatmosphäre mitreißt. Am Siedebehälters befindet sich der Auslass zur Vorpumpe, die diese Restatmosphäre absaugt, nachdem das Treibmittel ein weiteres Mal zu sieden beginnt. Die Drehschieberpumpe ist eine Einrotor-Verdrängerpumpe, und kann ein Feinvakuum von bis zu 10^{-3} mbar erreichen. In ihrem Arbeitsraum befindet sich ein exzentrisch angeordneter Rotor, der über eine Magnetkupplung angetrieben wird. Im Inneren des Rotors befinden sich mehrere federbelastete und Öl-geschmiert Schaufeln. Welche gewährleisten, dass sich zwischen jeder

Schaufel ein geschlossener Raum befindet. Da der Rotor exzentrisch angeordnet ist, führt jede Umdrehung zu einer kontinuierlichen Vergrößerung und Verkleinerung des Volumens zwischen jeweils zwei Schaufeln. Das Volumen ist dabei am Einlass am größten und am Auslass am kleinsten, so dass die Restatmosphäre während einer Umdrehung des Rotors durch den Einlass in die Arbeitskammer gesaugt und durch den Auslass ausgestoßen wird.

Vakuum Messgeräte: Für die Bestimmung des Vakuums werden ein Pirani-Messgerät (1 bis 10^{-3} mbar) und ein Kaltkathoden-Messgerät (10^{-2} bis 10^{-8} mbar) verwendet. Das Pirani-Messgerät wird zur Bestimmung des Feinvakuums im Bereich von 1 bar bis 10^{-3} mbar eingesetzt. Sie wird für die Kontrolle des Vakuums der Vorpumpe benötigt. Dieses Messgerät ist ein Wärmeleitfähigkeitsmessgerät und besteht aus einer Messkammer mit einem zentral befestigten Wolfram-Filament, das konstant auf 120 °C beheizt wird. Während der Aufrechterhaltung der Temperatur überträgt die Restatmosphäre die entstehende Wärme an die Wände der Kammer. Durch diese Restgaswärmeübertragung kann indirekt der tatsächliche Druck in der Messkammer bestimmt werden. Dies funktioniert, da die notwendige Heizleistung des Wolframfadens mit abnehmendem Restatmosphäre linear reduziert wird. Das tatsächliche Vakuum wird also durch den notwendigen elektrischen Strom bestimmt, der benötigt wird, um eine konstante Temperatur von 120 °C zu erreichen. Das Kaltkathoden-Messgerät dient zur Bestimmung des Ultrahochvakuums im Bereich von 10^{-3} mbar bis 10^{-10} mbar. Es wird benötigt, um das Vakuum der Hauptpumpe zu kontrollieren. Dieses Messgerät besteht aus einer Messkammer mit einer stabförmigen Nickel-Chrom-Anode, die von einer zylindrischen Titan-Anode umgeben ist. Die gesamte Messkammer ist zusätzlich von einem Magneten eingeschlossen, der ein konstantes äußeres Magnetfeld anlegt. Durch Anlegen einer Spannung von ca. 1000-3000 V werden Elektronen von der Kathode emittiert, die sich dann aufgrund des angelegten äußeren Magnetfeldes schraubenförmig um die Anode bewegen. Wenn diese Elektronen mit der Restatmosphäre in der Kammer kollidieren, kommt es zur Ionisierung, und eine anschließende kalten Gasentladung führt zu einem Entladungsstrom, welcher dann zur Bestimmung des Vakuums verwendet wird.

Spektroskopische Fenster: Es werden zwei verschiedene Arten von spektroskopischen Fenstern verwendet, auf denen die Matrizen erzeugt und gemessen werden. Für IR-Experimente wird ein Cäsiumiodid-Fenster und für UV/Vis-Experimente ein Saphir-Fenster verwendet. Diese Fenster sind direkt mit dem Kupferrahmen der Expander Einheit des Kryostaten verbunden, so dass die tatsächliche Temperatur des Fensters durch eine Siliziumdiode, die sich am Kupferhalter befindet, und einen Oxford-ITC4-Temperaturregler gemessen werden kann. Um einen ordnungsgemäßen thermischen Kontakt zu gewährleisten, befindet sich zwischen Fenster und Expander ein Indium-Draht.

Matrix Gase: Die Inertgase, die für die Matrixisolierung verwendet werden, sind Argon (Air Liquide, 99,999%), Krypton (Messer, 99,99%) und Stickstoff (Air Liquide, 99,999%). Diese wurden in einem externen Gasmischbehälter vorgemischt. Die Deposition wurde durch einen MKS-Massenstromregler gesteuert. Zur Herstellung von H₂O-Eis wurde ein zusätzlicher Glasbehälter mit einem angebrachten Feinnadelventil zur Durchflussregelung verwendet, um den erforderlichen H₂O-Dampf zu erhalten.¹²⁵ Dafür wurde ultrareines Wasser verwendet, das in mehreren Gefrier-Auftau-Zyklen sorgfältig entgast wurde.

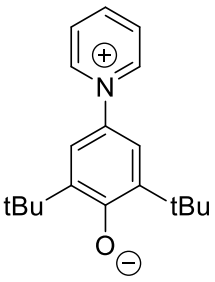
5.3 Spektroskopische Methoden

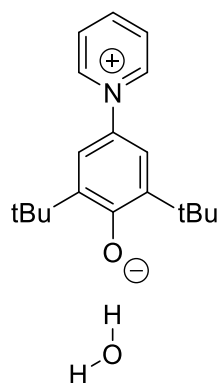
Matrixisolations Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS66 Spektrometer mit einer Auflösung von 0.5 cm⁻¹ aufgenommen. Das Spektrometer sowie die äußeren Fenster des Messkopfes wurden mit trockener Luft gespült, um sowohl CO₂ als auch Wasser aus der Atmosphäre zu entfernen. UV/Vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary 5000 Spektrometer mit einer Auflösung von 0.2 nm aufgenommen.

Standard Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden mit einem Equinox 55 FTIR Spektrometer aufgenommen. NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DPX 200 Spektrometer (200 MHz ¹H-NMR) aufgenommen. Die NMR-Verschiebungen werden in Teilen pro Million (ppm) im Abwärtsfeld von Tetramethylsilan angegeben und für das Lösungsmittelsignal referenziert. Die Signalmultiplizitäten wurden gemäß den Standardzuweisungen berichtet.

5.4 Berechnete Geometrien

Alle Geometrieoptimierungen und Berechnungen der Schwingungsfrequenzen wurden mit der B3LYP Hybrid-Methode^{78, 79}, einem 6-311++g(2d,p) Basissatz und empirischer Dispersionskorrektur D3 berechnet.⁸⁰

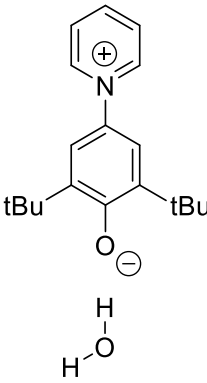
 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p>	C	0.00000000	1.17628200	-3.20679000
	C	0.02184300	1.18985000	-4.58005400
	C	0.00000000	0.00000000	-5.30530900
	C	-0.02184300	-1.18985000	-4.58005400
	C	0.00000000	-1.17628200	-3.20679000
	N	0.00000000	0.00000000	-2.49273500
	H	0.00000000	0.00000000	-6.38619500
	H	-0.06574500	2.07912700	-2.62311000
	H	0.02107100	2.15005700	-5.07904700
	H	-0.02107100	-2.15005700	-5.07904700
	H	0.06574500	-2.07912700	-2.62311000
	C	0.66327900	1.07413200	0.98709800
	C	0.63162800	1.04229400	-0.38035700
	C	0.00000000	0.00000000	-1.08871700
	C	-0.63162800	-1.04229400	-0.38035700
	C	-0.66327900	-1.07413200	0.98709800
	H	1.16464900	1.79562000	-0.94286000
	H	-1.16464900	-1.79562000	-0.94286000
	C	-1.40122300	-2.18486100	1.74669400
	C	-0.40355200	-2.95062600	2.64664000
	C	-2.52632600	-1.57448300	2.61337800
	C	-2.04887600	-3.20847900	0.79746600
	H	0.38056900	-3.41415000	2.04126700
	H	0.06120500	-2.28245400	3.36740600
	H	-0.92616300	-3.74501300	3.18775600
	H	-3.25415400	-1.05381900	1.98469100
	H	-3.05235200	-2.36795500	3.15237500
	H	-2.12220700	-0.86986700	3.33616700
	H	-2.55223400	-3.97754500	1.38727600
	H	-2.80115000	-2.75068900	0.14903500
	H	-1.30779100	-3.71205900	0.17003300
	C	1.40122300	2.18486100	1.74669400
	C	0.40355200	2.95062600	2.64664000
	C	2.52632600	1.57448300	2.61337800
C	2.04887600	3.20847900	0.79746600	
H	-0.38056900	3.41415000	2.04126700	
H	-0.06120500	2.28245400	3.36740600	
H	0.92616300	3.74501300	3.18775600	
H	3.25415400	1.05381900	1.98469100	
H	3.05235200	2.36795500	3.15237500	
H	2.12220700	0.86986700	3.33616700	
H	2.55223400	3.97754500	1.38727600	
H	2.80115000	2.75068900	0.14903500	
H	1.30779100	3.71205900	0.17003300	
C	0.00000000	0.00000000	1.74854000	
O	0.00000000	0.00000000	2.99467300	

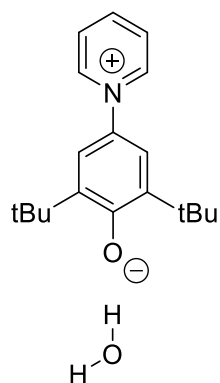


B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

Komplex A

C	-1.42139900	-0.03687300	0.00130700
C	-0.63562900	-1.20351800	0.01836300
C	-0.79975200	1.22475300	-0.01721200
C	0.73411500	-1.15733900	0.02642500
H	-1.13549000	-2.15818900	0.09750700
N	-2.82657200	-0.13201500	0.00223800
C	0.56385700	1.35671000	-0.03040800
H	-1.42203300	2.10494600	-0.09334100
C	1.57287000	-2.44132300	0.09659900
C	1.40065000	0.15018600	-0.00500100
C	-3.46743600	-1.17736700	-0.61634600
C	-3.60201900	0.81718200	0.62172400
C	1.23195200	2.73764100	-0.10297800
C	0.69480400	-3.70551100	0.14437000
C	2.44184000	-2.43983900	1.37497200
C	2.46390200	-2.55259300	-1.16248600
O	2.64982000	0.24861400	-0.01064400
C	-4.83646700	-1.29442500	-0.60476600
H	-2.83322600	-1.86925800	-1.14528900
C	-4.97434400	0.74892700	0.61098200
H	-3.06648400	1.58770500	1.15103800
C	0.20169000	3.88070600	-0.13759200
C	2.08801400	2.84544400	-1.38552000
C	2.12038600	2.95384400	1.14431400
H	0.05245800	-3.72912600	1.02919300
H	0.06723000	-3.80458700	-0.74610700
H	1.33888100	-4.58611400	0.18681100
H	1.80630600	-2.41473700	2.26483600
H	3.04472100	-3.35092500	1.41419600
H	3.11649700	-1.58980100	1.40759200
H	1.84364100	-2.61256000	-2.06148100
H	3.07053200	-3.46042700	-1.10747800
H	3.13527600	-1.70527600	-1.26178200
C	-5.62688100	-0.32149100	0.00320500
H	-5.28019800	-2.14234500	-1.10957100
H	-5.52794400	1.52913600	1.11645700
H	-0.44603500	3.82551300	-1.01692800
H	-0.42610700	3.89477100	0.75797300
H	0.72733800	4.83690400	-0.18081400
H	1.46201500	2.72858600	-2.27446100
H	2.56231300	3.82994700	-1.43411300
H	2.86295400	2.08329500	-1.40488400
H	1.51712800	2.91553000	2.05561300
H	2.59518700	3.93815100	1.09532600
H	2.89506400	2.19418400	1.20974100
H	-6.70543600	-0.39448300	0.00356600
O	5.28657600	-0.61274300	0.02741700
H	5.78744600	0.20798400	0.00379700
H	4.35188300	-0.33236700	0.01304600

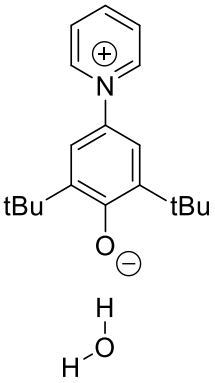
 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>Komplex B</p>	C	-1.40333500	-0.00172200	0.01472600
	C	-0.69600900	-1.21562300	0.07712900
	C	-0.70399900	1.21810000	0.03885500
	C	0.67108700	-1.25292400	0.16793400
	H	-1.25911500	-2.13669800	0.12393100
	N	-2.80951600	-0.00790200	-0.07097500
	C	0.66399100	1.26654800	0.10836300
	H	-1.26504000	2.13490200	-0.07218900
	C	1.42501300	-2.58628100	0.28261400
	C	1.41905700	0.00979500	0.17743300
	C	-3.47498600	-1.00929000	-0.73415900
	C	-3.56010100	0.98704500	0.50532800
	C	1.41553500	2.60568400	0.07471800
	C	0.46709100	-3.79130400	0.31520400
	C	2.25482600	-2.62149700	1.58609600
	C	2.35332000	-2.76764300	-0.94036500
	O	2.67084000	0.01564500	0.25402500
	C	-4.84684000	-1.04044300	-0.80668200
	H	-2.85375900	-1.73778400	-1.22827500
	C	-4.93082400	1.00505400	0.41071400
	H	-3.01045700	1.72174000	1.06998800
	C	0.45422100	3.80736400	0.02332000
	C	2.31392000	2.67714400	-1.18071000
	C	2.27560000	2.75973100	1.35057600
	H	-0.21172800	-3.75551400	1.17196600
	H	-0.12807800	-3.86848400	-0.59921100
	H	1.05041600	-4.71046500	0.39962900
	H	1.60248300	-2.52592700	2.45877900
	H	2.78324100	-3.57604900	1.66257800
	H	2.98450300	-1.81634500	1.60788300
	H	1.77114700	-2.76704000	-1.86601500
	H	2.87260000	-3.72791500	-0.87046900
	H	3.10050600	-1.98196300	-1.00346200
C	-5.61042300	-0.02123600	-0.24183900	
H	-5.31104000	-1.85742500	-1.34308700	
H	-5.46451700	1.81761000	0.88569300	
H	-0.16071600	3.80583900	-0.88092300	
H	-0.20589700	3.84292300	0.89492100	
H	1.03583800	4.73146900	0.01729200	
H	1.70957600	2.59349700	-2.08814500	
H	2.83279000	3.63970400	-1.21009200	
H	3.06126700	1.88882600	-1.19126700	
H	1.64395200	2.74453900	2.24340000	
H	2.80335500	3.71750300	1.32680100	
H	3.00624900	1.95914300	1.42882900	
H	-6.68943900	-0.02633200	-0.30772400	
O	4.97568200	-0.04757700	-1.27167100	
H	5.70207300	0.05961400	-0.65032700	
H	4.17135900	-0.02961400	-0.71803000	

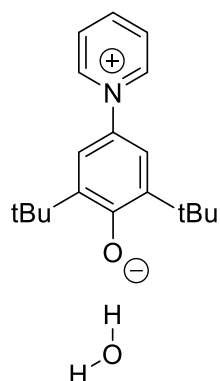


B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

Komplex C

C	1.03097900	0.17364400	-0.24083300
C	0.37585300	-1.06524400	-0.34607800
C	0.28090600	1.35462000	-0.09615100
C	-0.99168900	-1.16906400	-0.29173500
H	0.97781700	-1.94702600	-0.51722900
N	2.44011500	0.22285900	-0.23727600
C	-1.08741700	1.33713200	-0.02087600
H	0.81390400	2.28688800	0.03084300
C	-1.69870100	-2.52233200	-0.45643600
C	-1.79931800	0.05073600	-0.10995500
C	3.17224800	-0.76141700	0.37773900
C	3.11235500	1.25702000	-0.83631400
C	-1.89423700	2.62587100	0.18985800
C	-0.70238700	-3.67776700	-0.65893600
C	-2.62970700	-2.48080600	-1.68924000
C	-2.52541800	-2.83807200	0.81211200
O	-3.04344200	-0.00639600	-0.03551500
C	4.54760400	-0.74373400	0.35862400
H	2.60658400	-1.49350000	0.93264400
C	4.48459800	1.32358800	-0.82820200
H	2.49830900	1.98099300	-1.34710100
C	-0.99329700	3.87087400	0.26985400
C	-2.69064000	2.53997300	1.51188000
C	-2.86658100	2.82986200	-0.99511800
H	-0.10668300	-3.55123500	-1.56718300
H	-0.02377800	-3.78898500	0.19119200
H	-1.25519400	-4.61424800	-0.76029000
H	-2.05259800	-2.28440700	-2.59715600
H	-3.13009900	-3.44611800	-1.80987400
H	-3.38510800	-1.70607900	-1.58116200
H	-1.87067300	-2.93304800	1.68380200
H	-3.04826600	-3.79075900	0.68689500
H	-3.25839400	-2.05797200	1.00286500
C	5.23658800	0.30768800	-0.24069800
H	5.07352900	-1.54596000	0.85908300
H	4.96037600	2.16296600	-1.31777900
H	-0.29977200	3.82418800	1.11415700
H	-0.41578600	4.01853000	-0.64723400
H	-1.61593200	4.75730600	0.40895700
H	-2.01049600	2.42802800	2.36123600
H	-3.26643100	3.45830200	1.66034900
H	-3.37607100	1.69593800	1.49847500
H	-2.31216200	2.92510800	-1.93304100
H	-3.44295800	3.74826800	-0.84899200
H	-3.55557000	1.99312000	-1.08040600
H	6.31741500	0.33914800	-0.24449800
O	0.93251100	-1.88567100	2.52119400
H	0.23493300	-1.56801300	1.92829600
H	0.57932400	-1.79034100	3.41168400

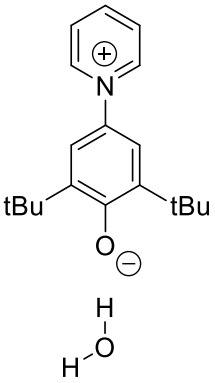
 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>Komplex AA</p>	C	4.03100600	0.20029100	-0.64601700
	C	5.36121200	-0.14478400	-0.64194400
	C	5.78712100	-1.31734600	-0.02198400
	C	4.82133400	-2.10169900	0.60463200
	C	3.50466800	-1.70840800	0.62186700
	N	3.08566300	-0.56340000	-0.00830900
	H	6.82835100	-1.60808700	-0.02745400
	H	3.65771500	1.05650700	-1.18306500
	H	6.05771000	0.49967000	-1.16174500
	H	5.08803300	-3.01552500	1.11882000
	H	2.74663000	-2.24987800	1.16321800
	C	0.06536700	1.58037600	0.03016900
	C	1.37512100	1.17531600	0.01159900
	C	1.72753800	-0.18515400	-0.00130100
	C	0.72286100	-1.16822800	-0.00583400
	C	-0.60979600	-0.84584100	-0.00695500
	H	2.16321600	1.91154200	0.07908200
	H	1.01696400	-2.20533000	-0.08101500
	C	-1.68918000	-1.93433100	-0.06319700
	C	-2.56266200	-1.86443200	1.21237700
	C	-2.54783800	-1.76499500	-1.33835900
	C	-1.09052800	-3.35228000	-0.11483400
	H	-1.96610500	-2.13475300	2.08873500
	H	-2.96923800	-0.87134700	1.37670300
	H	-3.39970300	-2.55974000	1.12668200
	H	-1.93086400	-1.92481200	-2.22754800
	H	-3.36141500	-2.49243100	-1.34060200
	H	-2.98706700	-0.77444600	-1.40353700
	H	-1.90525400	-4.07822700	-0.14533700
	H	-0.47855100	-3.51019900	-1.00750300
	H	-0.48572800	-3.57744600	0.76859900
	C	-0.30655200	3.06949200	0.09719700
	C	-1.13492000	3.45773100	-1.14952700
	C	-1.11809700	3.35725400	1.38086700
	C	0.93596200	3.97794200	0.12347500
	H	-0.55488100	3.29281500	-2.06177800
	H	-2.04859100	2.87202300	-1.20891500
	H	-1.39888300	4.51833700	-1.10436000
	H	-0.52769200	3.11496800	2.26880000
	H	-1.37595300	4.41928300	1.42699900
H	-2.03551400	2.77469400	1.40496000	
H	0.61695900	5.02155400	0.16312600	
H	1.56149800	3.79550700	1.00164100	
H	1.55054300	3.85964300	-0.77355900	
C	-0.99613900	0.56884600	0.01710600	
O	-2.20160700	0.92524900	0.02580400	
O	-5.69882500	-2.20056600	-0.22769400	
H	-6.42661600	-2.28283400	0.39588000	
H	-5.39704600	-1.27469200	-0.13455000	
O	-4.87254900	0.48024700	0.11322500	
H	-3.89676000	0.60569200	0.10336500	
H	-5.21641700	1.12339000	-0.51418000	

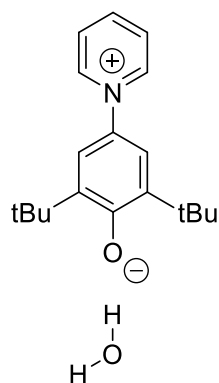


B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

Komplex BB

C	3.77010000	-0.99714600	0.71392900
C	5.14356200	-1.03316300	0.76116400
C	5.89752200	-0.02495200	0.16575500
C	5.21073800	0.99408800	-0.49007300
C	3.83799700	0.97829300	-0.55790100
N	3.09907600	-0.00435700	0.04821800
H	6.97770000	-0.03269900	0.21121500
H	3.15372000	-1.71539200	1.22921900
H	5.61601300	-1.84323000	1.30061400
H	5.73865500	1.79706200	-0.98704100
H	3.27806400	1.70610000	-1.12176400
C	-0.38776700	-1.24904800	-0.12243500
C	0.98308200	-1.21028300	-0.07189600
C	1.68753900	0.00288300	-0.01063300
C	0.98985200	1.22089800	-0.01690000
C	-0.38174400	1.26594200	-0.04695800
H	1.54730000	-2.12842300	-0.15125200
H	1.55263300	2.13895000	0.07156300
C	-1.13091400	2.60804900	-0.03144900
C	-2.00304900	2.72751200	-1.30249300
C	-2.01616100	2.72445000	1.22931800
C	-0.16571000	3.80800600	-0.02718800
H	-1.38035500	2.70699900	-2.20099400
H	-2.72114800	1.91439800	-1.36459400
H	-2.54891600	3.67510700	-1.29076700
H	-1.41138000	2.62457600	2.13445500
H	-2.49712100	3.70644300	1.25382000
H	-2.79281700	1.96603100	1.25013900
H	-0.74444300	4.73367300	-0.04346200
H	0.45758400	3.83143300	0.87090500
H	0.48581300	3.81581700	-0.90574700
C	-1.13821800	-2.58264700	-0.26655600
C	-2.04718600	-2.82172500	0.96023300
C	-1.98578400	-2.57404300	-1.55871700
C	-0.17250600	-3.77868400	-0.36036500
H	-1.45876800	-2.82180500	1.88185200
H	-2.82026600	-2.06482800	1.04666600
H	-2.53467900	-3.79668400	0.87236800
H	-1.34678500	-2.44159800	-2.43627600
H	-2.51023700	-3.52760000	-1.66356400
H	-2.72779400	-1.78081200	-1.54754500
H	-0.75149200	-4.69744700	-0.47161500
H	0.49276900	-3.70631100	-1.22536900
H	0.43651400	-3.88721300	0.54174000
C	-1.13148800	0.00956100	-0.06538200
O	-2.39171100	0.01418500	-0.02934300
H	-3.62084700	-0.07460200	1.59612000
O	-4.49417200	-0.12996000	2.01097500
H	-5.07546600	-0.20536200	1.24045500
O	-4.98943500	-0.02694700	-0.96697900
H	-4.03579900	-0.00955900	-0.75715400
H	-5.20864500	0.88128700	-1.19744800

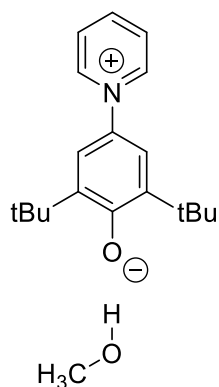
 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>Komplex AC</p>	C	3.41159000	-0.97893800	0.39504900
	C	4.78445900	-1.07429900	0.38610300
	C	5.55830100	-0.09146100	-0.22469800
	C	4.89706200	0.97213400	-0.83531900
	C	3.52343900	1.01611400	-0.85117500
	N	2.76982700	0.05172900	-0.23865500
	H	6.63825700	-0.14777200	-0.22063400
	H	2.78288300	-1.65735600	0.95123100
	H	5.24114800	-1.90865500	0.90146700
	H	5.44312900	1.76118700	-1.33485200
	H	2.97103300	1.77911100	-1.37573400
	C	-0.76980000	-1.04866100	-0.30567300
	C	0.60401000	-1.05709100	-0.35833800
	C	1.35681100	0.12072200	-0.24722000
	C	0.71024600	1.35781700	-0.10047700
	C	-0.65713600	1.45107700	-0.03121500
	H	1.13089900	-1.98544300	-0.52726000
	H	1.31738200	2.24252400	0.03204800
	C	-1.35421700	2.80363300	0.17893400
	C	-2.30312600	3.09132300	-1.00765200
	C	-2.15354700	2.78739000	1.50184800
	C	-0.35118100	3.96834500	0.25905800
	H	-1.74050400	3.14233200	-1.94400200
	H	-3.05994900	2.31651800	-1.09996400
	H	-2.80065000	4.05439800	-0.86025800
	H	-1.48451100	2.62021900	2.35060400
	H	-2.64990900	3.75109800	1.64870500
	H	-2.90727400	2.00395300	1.49397900
	H	-0.89724800	4.90397600	0.39685500
	H	0.33456600	3.86445900	1.10447100
	H	0.23742200	4.06653200	-0.65757800
	C	-1.57750500	-2.34601900	-0.46243800
	C	-2.39925600	-2.60781700	0.82140400
	C	-2.51241600	-2.24499200	-1.68873200
	C	-0.66959300	-3.57122500	-0.67777800
	H	-1.73077400	-2.77923900	1.67149500
	H	-3.06025300	-1.78017900	1.05938700
	H	-3.01167100	-3.50435700	0.69537400
	H	-1.92479300	-2.10587600	-2.60059800
	H	-3.08775900	-3.16862500	-1.79338600
H	-3.21304800	-1.42046200	-1.59903200	
H	-1.29164500	-4.46372200	-0.77181100	
H	-0.07793600	-3.48836600	-1.59363400	
H	0.01021100	-3.73410000	0.16323100	
C	-1.46507900	0.23048500	-0.12359100	
O	-2.71644500	0.29085100	-0.04710500	
O	-5.30362300	-0.68072900	0.04934300	
H	-4.38390200	-0.35475100	0.00688600	
H	-5.84045700	0.11337400	0.12799700	
O	1.11826000	-1.80051100	2.54754800	
H	0.41926200	-1.48134000	1.95782400	
H	0.66338400	-2.14967200	3.32094100	



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

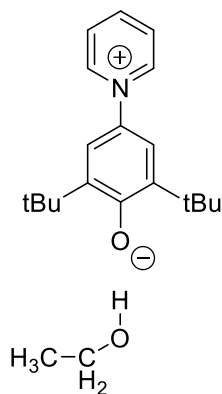
Komplex BC

C	3.24963600	-0.91427500	0.57450000
C	4.61402100	-0.97432500	0.74199300
C	5.43486700	0.00147200	0.18376600
C	4.83191200	1.01735700	-0.55545500
C	3.47044000	1.02263600	-0.74365900
N	2.66909400	0.06598700	-0.18371200
H	6.50661200	-0.02319300	0.32567100
H	2.56988500	-1.58625800	1.07436200
H	5.02080800	-1.77013900	1.35132600
H	5.41911700	1.79820000	-1.01990400
H	2.96983500	1.74652200	-1.36664900
C	-0.80549200	-1.15475700	-0.55034100
C	0.56819200	-1.11815600	-0.52114900
C	1.26595300	0.08912400	-0.36010700
C	0.57019500	1.30618300	-0.31817900
C	-0.80256700	1.34543100	-0.31770100
H	1.14062700	-2.02441200	-0.66573200
H	1.13505200	2.22020700	-0.19932500
C	-1.56299900	2.67873400	-0.25642100
C	-2.55822500	2.75218600	-1.43678000
C	-2.33236100	2.81353200	1.07724400
C	-0.61578200	3.88669600	-0.36963100
H	-2.02581500	2.71350400	-2.39097900
H	-3.26814400	1.92870700	-1.39939000
H	-3.11349900	3.69374100	-1.39777800
H	-1.65310500	2.69862500	1.92633400
H	-2.79334500	3.80335000	1.14209400
H	-3.11602600	2.06361400	1.14427200
H	-1.20440400	4.80633500	-0.38381800
H	0.06981600	3.95454400	0.47952400
H	-0.02789400	3.85872500	-1.29130800
C	-1.56818500	-2.46177400	-0.81509400
C	-2.36549600	-2.89320600	0.43731400
C	-2.53519900	-2.25838100	-2.00269800
C	-0.61526700	-3.61493600	-1.17770900
H	-1.71047700	-2.98485200	1.30667900
H	-3.14907700	-2.17839800	0.67038600
H	-2.82992000	-3.86717400	0.25743500
H	-1.98294600	-1.99974100	-2.91049300
H	-3.08672400	-3.18301800	-2.19448100
H	-3.25123400	-1.46687800	-1.79142800
H	-1.20213700	-4.50666800	-1.40693900
H	-0.00816200	-3.38520200	-2.05779400
H	0.05128300	-3.87191900	-0.34983700
C	-1.54420300	0.08513800	-0.30183500
O	-2.78081900	0.06333500	-0.05762000
O	-2.68825400	-0.31055900	2.74282000
H	-2.85799900	0.56879600	3.09557400
H	-2.83847200	-0.22045000	1.77853000
O	0.10601200	-1.11483700	2.70818200
H	-0.80940800	-0.87225200	2.94019200
H	0.06995200	-1.13181000	1.74404700



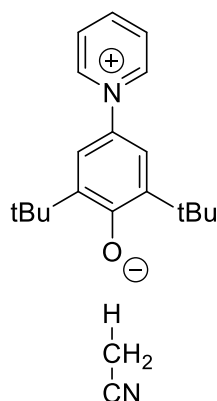
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

C	3.80701300	-1.07919700	0.48790300
C	5.17607200	-1.14617800	0.39087500
C	5.89097600	-0.14433100	-0.26185300
C	5.16336300	0.90219400	-0.82431300
C	3.79144100	0.92011700	-0.74956500
N	3.09134800	-0.05760800	-0.08651400
H	6.96938300	-0.17766000	-0.32930700
H	3.23255200	-1.79392000	1.05348500
H	5.68105000	-1.97762800	0.86455200
H	5.65568100	1.70281300	-1.36033500
H	3.19622600	1.67136100	-1.24157100
C	-0.42352400	-1.21306000	0.10714300
C	0.94470600	-1.20950500	0.02714700
C	1.68619300	-0.01434600	0.00206600
C	1.02101200	1.22361700	0.06458000
C	-0.34290900	1.30541100	0.16571700
H	1.47340700	-2.14448100	-0.09117100
H	1.61410300	2.12616100	0.10302200
C	-1.05714700	2.66005100	0.27956200
C	-2.02984000	2.83693400	-0.90972600
C	-1.83574000	2.74115000	1.61246600
C	-0.07008600	3.84065200	0.24727200
H	-1.48460200	2.81710500	-1.85751600
H	-2.77910600	2.04993900	-0.92361000
H	-2.53791300	3.80252800	-0.83271200
H	-1.15290800	2.64358100	2.46104200
H	-2.33561400	3.71080400	1.69157500
H	-2.58573900	1.95705900	1.67769200
H	-0.62734500	4.77682400	0.32094200
H	0.63243100	3.81349500	1.08490100
H	0.50011700	3.87395500	-0.68560200
C	-1.22074500	-2.52489500	0.07421500
C	-2.03426200	-2.67706300	1.38037500
C	-2.16649400	-2.54019600	-1.14841700
C	-0.30477300	-3.75716100	-0.03969900
H	-1.36405300	-2.72206800	2.24349200
H	-2.72291800	-1.84912700	1.52117900
H	-2.61254500	-3.60449100	1.35111400
H	-1.59198800	-2.45679700	-2.07524700
H	-2.72087900	-3.48213400	-1.17641100
H	-2.88682300	-1.72869800	-1.10941400
H	-0.91890400	-4.65987000	-0.04988400
H	0.28131400	-3.75172900	-0.96300600
H	0.38063100	-3.83991300	0.80875700
C	-1.13318700	0.06854200	0.19425900
O	-2.38114700	0.11810300	0.29123400
H	-4.11476600	-0.38272600	0.23158200
O	-5.04790300	-0.55679000	0.01781700
C	-5.36158000	0.19815900	-1.13725700
H	-4.72857200	-0.07229800	-1.99355700
H	-6.39989400	-0.01313500	-1.40034300
H	-5.26229500	1.27843100	-0.96696000



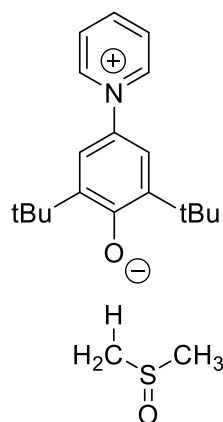
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

C	4.12922000	-1.09554200	0.35828600
C	5.49043700	-1.17143700	0.18641700
C	6.17446700	-0.17632900	-0.50835500
C	5.42339700	0.87288500	-1.03379200
C	4.05780300	0.89969900	-0.88382600
N	3.38924000	-0.07147000	-0.17982800
H	7.24730200	-0.21668800	-0.63490900
H	3.58233400	-1.80475200	0.95716900
H	6.01562000	-2.00444900	0.63470300
H	5.89036900	1.66861200	-1.59898600
H	3.44102300	1.65303600	-1.34511600
C	-0.11626100	-1.20565700	0.20884000
C	1.24556200	-1.21032100	0.05460900
C	1.99134000	-0.01954500	-0.01484800
C	1.33749500	1.22250200	0.07909700
C	-0.01838400	1.31254100	0.25427600
H	1.76179900	-2.14866700	-0.08932100
H	1.93680600	2.12175800	0.08145400
C	-0.71788300	2.67171300	0.40079900
C	-1.75299800	2.84888800	-0.73453500
C	-1.42221400	2.76311400	1.77374400
C	0.27237200	3.84646700	0.30923500
H	-1.26033200	2.82145400	-1.71049800
H	-2.50650800	2.06652000	-0.70380600
H	-2.25072500	3.81777800	-0.63474300
H	-0.69473000	2.66531000	2.58434700
H	-1.91170100	3.73596300	1.87542300
H	-2.17184500	1.98363700	1.88324800
H	-0.27483600	4.78612000	0.40916100
H	1.01960300	3.81867100	1.10721600
H	0.79074200	3.87259400	-0.65362900
C	-0.92187800	-2.51275300	0.22118600
C	-1.67079900	-2.65591100	1.56640400
C	-1.92748400	-2.52588300	-0.95272700
C	-0.01990200	-3.75084700	0.06621800
H	-0.95937800	-2.69896900	2.39598800
H	-2.34898900	-1.82468900	1.73594500
H	-2.25243800	-3.58173300	1.56999900
H	-1.39962000	-2.44795800	-1.90735100
H	-2.48754700	-3.46491100	-0.95046300
H	-2.64100000	-1.71070300	-0.87985900
H	-0.63884800	-4.64998100	0.09100800
H	0.51852500	-3.75268700	-0.88567300
H	0.70725200	-3.83410700	0.87914100
C	-0.81279600	0.08033300	0.33107600
O	-2.05296100	0.13697800	0.49762400
H	-3.79954600	-0.33170300	0.47669800
O	-4.73558800	-0.50202100	0.27238000
C	-5.06164500	0.24183000	-0.89125800
H	-4.96413100	1.32074900	-0.70237100
H	-4.37393200	-0.00456400	-1.71350100
C	-6.48796500	-0.08806200	-1.29174000
H	-7.17662900	0.16383700	-0.48211600
H	-6.78032100	0.47090100	-2.18479100
H	-6.58590800	-1.15584300	-1.50024500



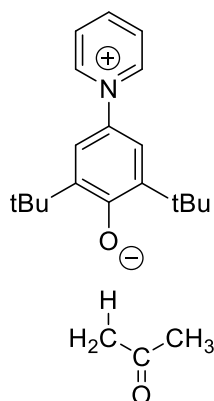
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

C	4.14849900	0.25734200	-0.63591600
C	5.48397300	-0.06545000	-0.63485700
C	5.93067600	-1.23923400	-0.03156400
C	4.97685000	-2.04840000	0.58221700
C	3.65369200	-1.67895800	0.60357600
N	3.21326600	-0.53149400	-0.01067400
H	6.97670100	-1.51181200	-0.03981100
H	3.76259300	1.11444400	-1.16222800
H	6.16936600	0.59864400	-1.14475200
H	5.25830300	-2.96473400	1.08408300
H	2.90611300	-2.24166500	1.13745900
C	0.15950900	1.56304900	0.03567500
C	1.47408300	1.17842000	0.01483100
C	1.85126500	-0.17740600	-0.00038000
C	0.86141500	-1.17819300	-0.00444700
C	-0.47456200	-0.87687100	-0.00443100
H	2.25031400	1.92730700	0.08245600
H	1.17311000	-2.21023000	-0.08038200
C	-1.54121800	-1.97851900	-0.06137900
C	-2.42993700	-1.90525700	1.20252000
C	-2.39817200	-1.81763700	-1.33807800
C	-0.92638900	-3.38904000	-0.10144200
H	-1.83415000	-2.11367400	2.09575500
H	-2.87844700	-0.92218200	1.31387200
H	-3.23063800	-2.64552200	1.14133600
H	-1.77962300	-1.96121100	-2.22855800
H	-3.19777600	-2.56145700	-1.34996200
H	-2.84800900	-0.83016800	-1.39117500
H	-1.72996900	-4.12747600	-0.13392300
H	-0.30520800	-3.54327800	-0.98823700
H	-0.32485200	-3.60040100	0.78742400
C	-0.23873600	3.04435100	0.10563700
C	-1.07815100	3.41739300	-1.13836600
C	-1.05505700	3.31285500	1.39042200
C	0.98592300	3.97621600	0.13205100
H	-0.49732400	3.26462900	-2.05223200
H	-1.97982200	2.81271600	-1.19466300
H	-1.36285300	4.47269500	-1.09188200
H	-0.45909700	3.08234400	2.27780200
H	-1.33725600	4.36869300	1.43837400
H	-1.95826400	2.70803400	1.41172200
H	0.64767900	5.01374500	0.17428800
H	1.61640800	3.80336300	1.00862300
H	1.60111000	3.87083000	-0.76613000
C	-0.89014300	0.53378100	0.02113000
O	-2.10022300	0.85400500	0.03031300
C	-5.67818400	-0.92908200	-0.06932600
N	-5.96607100	-2.04231100	-0.10734600
C	-5.30416300	0.47785300	-0.02107600
H	-4.21644000	0.58067200	-0.00023000
H	-5.69416100	0.99501000	-0.89963000
H	-5.72341700	0.94201200	0.87345900



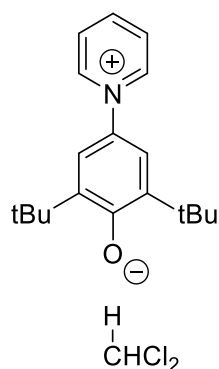
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

C	-4.62479600	0.96271100	0.34677600
C	-5.98694600	0.97191200	0.16620200
C	-6.61828300	-0.05988600	-0.52489500
C	-5.81432900	-1.07569000	-1.03775100
C	-4.45006800	-1.03613400	-0.87949300
N	-3.83281100	-0.02879700	-0.17886100
H	-7.69096200	-0.07188900	-0.65827800
H	-4.11645900	1.70185300	0.94340600
H	-6.55420600	1.78222100	0.60475500
H	-6.23898700	-1.89688700	-1.59989100
H	-3.79543300	-1.76228000	-1.33203900
C	-0.38939300	1.27546900	0.21920000
C	-1.74817300	1.21473100	0.05770700
C	-2.43564200	-0.01127600	-0.00586200
C	-1.72008200	-1.21845200	0.09462000
C	-0.36279900	-1.24280300	0.27808800
H	-2.30761400	2.12599300	-0.09976400
H	-2.27341900	-2.14673600	0.09229500
C	0.39771600	-2.56858300	0.41567400
C	1.44047500	-2.67880000	-0.72117400
C	1.08966900	-2.64169100	1.79572800
C	-0.52962400	-3.79194900	0.30466600
H	0.93984500	-2.72064600	-1.69219100
H	2.11700700	-1.82943300	-0.72344300
H	2.02585400	-3.59545800	-0.60449300
H	0.34353800	-2.64080800	2.59513100
H	1.66908500	-3.56584800	1.87598500
H	1.75507300	-1.79674900	1.94902800
H	0.06584300	-4.70287400	0.39627000
H	-1.28157200	-3.81336800	1.09834600
H	-1.04035500	-3.83316900	-0.66147200
C	0.35417100	2.61791100	0.20886200
C	1.08002400	2.82309800	1.55867000
C	1.36553400	2.64062100	-0.96010100
C	-0.59531200	3.81388400	0.01654600
H	0.35444400	2.88587100	2.37442200
H	1.75990600	2.00244100	1.76927800
H	1.64813000	3.75759000	1.53972400
H	0.83983600	2.58531200	-1.91705900
H	1.93726800	3.57295200	-0.94330500
H	2.05796400	1.80587300	-0.90306100
H	-0.01324800	4.73798700	0.01900800
H	-1.12835400	3.76763500	-0.93694500
H	-1.32952000	3.88955500	0.82370000
C	0.37469300	0.02701600	0.36648900
O	1.61222300	0.04449100	0.55648900
C	4.67103500	1.39844900	0.25450700
H	4.72163400	2.28591900	-0.37425500
H	3.72563000	1.36376500	0.79236700
H	5.53060500	1.36053600	0.92455500
C	4.68293500	-1.30213700	0.47018000
H	3.73733800	-1.19006400	0.99693000
H	4.74030800	-2.27767300	-0.00993000
H	5.54241400	-1.15143500	1.12424900
S	4.74783600	-0.04913300	-0.86034300
O	6.14251200	-0.08860200	-1.43069500



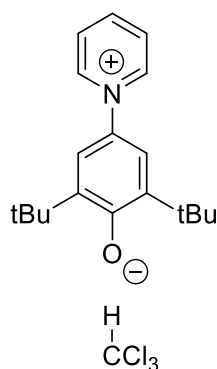
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

C	4.06961300	-1.41457900	0.59847900
C	5.42385000	-1.64518900	0.57949400
C	6.29126700	-0.73738100	-0.02456800
C	5.72742200	0.38859800	-0.62098200
C	4.36587400	0.57204300	-0.62490600
N	3.51454700	-0.31370200	-0.00885700
H	7.35983500	-0.90054500	-0.03076700
H	3.38271600	-2.05569900	1.12538400
H	5.79667800	-2.53148000	1.07576200
H	6.34210100	1.12373600	-1.12353300
H	3.89553700	1.38868800	-1.14678500
C	-0.11776000	-1.03806400	-0.01384000
C	1.24195000	-1.19967200	-0.01158600
C	2.12381700	-0.10194600	-0.00090700
C	1.60885200	1.20794200	0.01923900
C	0.26176200	1.45503300	0.03798300
H	1.65895100	-2.19352900	-0.09106200
H	2.30371500	2.03242500	0.09277800
C	-0.28704000	2.88717200	0.11368400
C	-1.15786700	3.17865100	-1.13040100
C	-1.12944500	3.06474800	1.39735900
C	0.83502700	3.94001500	0.14772300
H	-0.56396500	3.08792000	-2.04403000
H	-1.99414300	2.48706600	-1.19021900
H	-1.54802200	4.19948000	-1.08092300
H	-0.51570600	2.89164900	2.28557800
H	-1.51885000	4.08566400	1.44958800
H	-1.96634300	2.37128100	1.41344800
H	0.39186900	4.93703600	0.19458400
H	1.47833700	3.82785400	1.02478600
H	1.45931800	3.90303600	-0.74955700
C	-1.06574600	-2.24353600	-0.07763300
C	-1.96402300	-2.26408000	1.18063800
C	-1.93487500	-2.16477600	-1.35301200
C	-0.30686600	-3.58183100	-0.12050100
H	-1.35503000	-2.39198300	2.08028100
H	-2.53066400	-1.34327400	1.27280400
H	-2.67121700	-3.09480700	1.12209800
H	-1.30515600	-2.21872200	-2.24577900
H	-2.64021600	-2.99870800	-1.37793100
H	-2.50341600	-1.24092000	-1.38421600
H	-1.02866500	-4.40028400	-0.15721200
H	0.32884400	-3.66785500	-1.00632600
H	0.31161100	-3.73255300	0.76918100
C	-0.67665500	0.32286500	0.01586000
O	-1.91287700	0.51319800	0.02231600
C	-4.94113500	0.26772900	1.27090500
H	-5.65020600	1.09929900	1.32389300
H	-3.93425300	0.68977700	1.31549200
H	-5.10334900	-0.41220200	2.10542000
C	-5.09690700	-0.46963900	-0.04013100
C	-4.92011600	0.35882900	-1.29279000
H	-5.06671100	-0.26036500	-2.17604200
H	-5.62984300	1.19151400	-1.29890600
H	-3.91352800	0.78389200	-1.29010200
O	-5.33438000	-1.65807900	-0.08435700



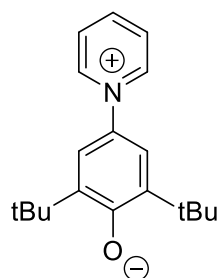
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

C	-4.39214500	-1.45682100	-0.38009600
C	-5.73547800	-1.69712300	-0.22013200
C	-6.54745500	-0.77891300	0.44218600
C	-5.93899900	0.36785700	0.94829800
C	-4.58569600	0.56134600	0.81156100
N	-3.79130700	-0.33558200	0.13910100
H	-7.60846300	-0.94962600	0.55906900
H	-3.75392100	-2.10693900	-0.95512200
H	-6.14689100	-2.59968200	-0.65243500
H	-6.50837600	1.11245100	1.48880600
H	-4.07407000	1.39620900	1.26076700
C	-0.16962300	-1.03735000	-0.18625000
C	-1.52155500	-1.20721000	-0.04707400
C	-2.40948300	-0.11538400	-0.01187500
C	-1.91043500	1.19624700	-0.12068100
C	-0.57423500	1.44945500	-0.28410500
H	-1.92004600	-2.19881200	0.11430300
H	-2.61504100	2.01540000	-0.14294500
C	-0.04282200	2.88136500	-0.44022600
C	0.95887500	3.19015000	0.69724100
C	0.65068800	3.04482600	-1.81189100
C	-1.16681700	3.92980500	-0.36191600
H	0.46693500	3.11635600	1.67102400
H	1.79857100	2.50013000	0.68218300
H	1.34027500	4.20970200	0.58891900
H	-0.05757500	2.85858200	-2.62403100
H	1.02614500	4.06667400	-1.91919100
H	1.48380800	2.35377700	-1.91260200
H	-0.73563600	4.92770100	-0.46591700
H	-1.90135400	3.80747200	-1.16281700
H	-1.68942200	3.89934900	0.59841900
C	0.79564400	-2.23025200	-0.14604300
C	1.58916100	-2.31251500	-1.47068500
C	1.76268600	-2.07726200	1.04990900
C	0.05864000	-3.57041000	0.02742000
H	0.90880700	-2.46591200	-2.31324500
H	2.15938600	-1.40558800	-1.64800000
H	2.28347100	-3.15618500	-1.43574700
H	1.20944400	-2.10992900	1.99256700
H	2.48876900	-2.89413900	1.05264900
H	2.30773100	-1.13919700	1.00834600
H	0.78997500	-4.38105200	0.04814300
H	-0.50230700	-3.61466300	0.96504500
H	-0.62788500	-3.77139700	-0.80020000
C	0.36678800	0.32241900	-0.33795500
O	1.59058000	0.52036500	-0.50662300
C	4.63478200	0.30055500	-0.10315900
H	3.59097400	0.33152400	-0.39703100
Cl	4.71143900	0.67281700	1.65402900
Cl	5.28354700	-1.33211700	-0.49108000
H	5.25130100	1.02733100	-0.61896200



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

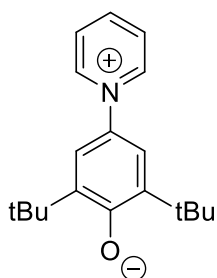
C	-4.96750000	-1.01742100	-0.45414500
C	-6.33465800	-1.05403900	-0.32042300
C	-7.00880800	-0.03888200	0.35462100
C	-6.24290400	0.98888500	0.90064300
C	-4.87344600	0.97622800	0.78893200
N	-4.21385700	-0.01445600	0.10409200
H	-8.08548800	-0.04818300	0.45108300
H	-4.42456900	-1.74260500	-1.03731800
H	-6.87090100	-1.87209000	-0.78293200
H	-6.70242700	1.79827300	1.45236800
H	-4.24837000	1.71199200	1.26711800
C	-0.73379100	-1.24865800	-0.18407200
C	-2.09857800	-1.21617300	-0.06620600
C	-2.81076600	-0.00338300	-0.02182900
C	-2.11908400	1.21955200	-0.09841300
C	-0.75676600	1.27135400	-0.23734900
H	-2.64501900	-2.13881800	0.06889000
H	-2.69216500	2.13564300	-0.11522000
C	-0.01182400	2.60898400	-0.35518900
C	0.98843300	2.74987300	0.81590600
C	0.74053800	2.68703800	-1.70327200
C	-0.96885300	3.81266500	-0.28984200
H	0.46110000	2.74389500	1.77375700
H	1.71372700	1.94125700	0.81815300
H	1.52796000	3.69730000	0.73220800
H	0.03818800	2.61415300	-2.53831300
H	1.26117400	3.64554300	-1.78199400
H	1.47129800	1.88780000	-1.79347000
H	-0.39066900	4.73580600	-0.36614300
H	-1.68959200	3.81077300	-1.11233900
H	-1.51789000	3.85003100	0.65545300
C	0.04299700	-2.57311200	-0.16097500
C	0.83537800	-2.74490800	-1.47790500
C	1.01062200	-2.59320500	1.04431300
C	-0.88956600	-3.78985900	-0.02371600
H	0.15541400	-2.76108300	-2.33428500
H	1.54870600	-1.93736300	-1.61702000
H	1.38051300	-3.69280900	-1.46056900
H	0.45423400	-2.52748500	1.98324900
H	1.57866200	-3.52738700	1.05142600
H	1.71436000	-1.76675900	1.00451100
H	-0.29010600	-4.70249000	-0.01508500
H	-1.46209000	-3.76801800	0.90771800
H	-1.58858100	-3.86714200	-0.86151700
C	0.00026900	0.01633700	-0.29894100
O	1.24396400	0.02557600	-0.44708200
C	4.13829900	-0.00853000	0.17109000
H	3.09055400	-0.00274100	-0.11263900
Cl	4.92970700	1.40297100	-0.59574900
Cl	4.21617700	0.10657900	1.95803600
Cl	4.86101700	-1.54351300	-0.40278300



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Water

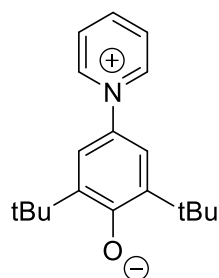
C	0.0000000	1.17391100	-3.19927100
C	0.02176800	1.19445100	-4.57546200
C	0.0000000	0.00000000	-5.28845800
C	-0.02176800	-1.19445100	-4.57546200
C	0.0000000	-1.17391100	-3.19927100
N	0.0000000	0.00000000	-2.50853300
H	0.0000000	0.00000000	-6.36983200
H	-0.05007100	2.07322600	-2.60684800
H	0.02535700	2.15152300	-5.07810400
H	-0.02535700	-2.15152300	-5.07810400
H	0.05007100	-2.07322600	-2.60684800
C	0.80339700	0.95920400	0.99759600
C	0.77400500	0.93152500	-0.38080400
C	0.0000000	0.00000000	-1.07847300
C	-0.77400500	-0.93152500	-0.38080400
C	-0.80339700	-0.95920400	0.99759600
H	1.39456100	1.60961900	-0.94937800
H	-1.39456100	-1.60961900	-0.94937800
C	-1.68817200	-1.97397300	1.74226700
C	-0.80912600	-2.88435100	2.62998500
C	-2.72518800	-1.23351500	2.61626100
C	-2.46884200	-2.88990300	0.78202600
H	-0.10585800	-3.45215900	2.01398900
H	-0.24540100	-2.29493800	3.34963200
H	-1.43584600	-3.59998700	3.17117800
H	-3.38477400	-0.62468700	1.99115000
H	-3.34586400	-1.95490800	3.15670600
H	-2.23059500	-0.58525400	3.33614200
H	-3.07189100	-3.59036400	1.36470300
H	-3.15012200	-2.32626900	0.13930400
H	-1.80376900	-3.47935900	0.14549900
C	1.68817200	1.97397300	1.74226700
C	0.80912600	2.88435100	2.62998500
C	2.72518800	1.23351500	2.61626100
C	2.46884200	2.88990300	0.78202600
H	0.10585800	3.45215900	2.01398900
H	0.24540100	2.29493800	3.34963200
H	1.43584600	3.59998700	3.17117800
H	3.38477400	0.62468700	1.99115000
H	3.34586400	1.95490800	3.15670600
H	2.23059500	0.58525400	3.33614200
H	3.07189100	3.59036400	1.36470300
H	3.15012200	2.32626900	0.13930400
H	1.80376900	3.47935900	0.14549900
C	0.0000000	0.00000000	1.75507400
O	0.0000000	0.00000000	3.02269800



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Methanol

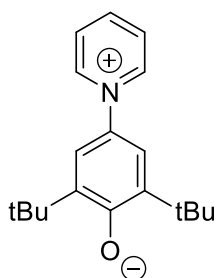
C	0.00000000	1.17394000	-3.19961500
C	0.02198800	1.19427500	-4.57573300
C	0.00000000	0.00000000	-5.28915800
C	-0.02198800	-1.19427500	-4.57573300
C	0.00000000	-1.17394000	-3.19961500
N	0.00000000	0.00000000	-2.50805800
H	0.00000000	0.00000000	-6.37052100
H	-0.05096900	2.07339000	-2.60753300
H	0.02553500	2.15145100	-5.07825400
H	-0.02553500	-2.15145100	-5.07825400
H	0.05096900	-2.07339000	-2.60753300
C	0.79783200	0.96431700	0.99711500
C	0.76836400	0.93651200	-0.38084600
C	0.00000000	0.00000000	-1.07895100
C	-0.76836400	-0.93651200	-0.38084600
C	-0.79783200	-0.96431700	0.99711500
H	1.38554300	1.61789800	-0.94919300
H	-1.38554300	-1.61789800	-0.94919300
C	-1.67656900	-1.98358700	1.74244100
C	-0.79176500	-2.88822100	2.63032400
C	-2.71732500	-1.24854100	2.61658700
C	-2.45229500	-2.90427600	0.78280700
H	-0.08534500	-3.45223200	2.01445500
H	-0.23133400	-2.29487000	3.34926400
H	-1.41411300	-3.60708200	3.17228000
H	-3.37992600	-0.64280000	1.99168100
H	-3.33427600	-1.97331600	3.15675900
H	-2.22609600	-0.59811800	3.33676900
H	-3.05123300	-3.60790800	1.36588300
H	-3.13698400	-2.34475500	0.14006400
H	-1.78404200	-3.49034500	0.14642700
C	1.67656900	1.98358700	1.74244100
C	0.79176500	2.88822100	2.63032400
C	2.71732500	1.24854100	2.61658700
C	2.45229500	2.90427600	0.78280700
H	0.08534500	3.45223200	2.01445500
H	0.23133400	2.29487000	3.34926400
H	1.41411300	3.60708200	3.17228000
H	3.37992600	0.64280000	1.99168100
H	3.33427600	1.97331600	3.15675900
H	2.22609600	0.59811800	3.33676900
H	3.05123300	3.60790800	1.36588300
H	3.13698400	2.34475500	0.14006400
H	1.78404200	3.49034500	0.14642700
C	0.00000000	0.00000000	1.75485000
O	0.00000000	0.00000000	3.02153900



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Ethanol

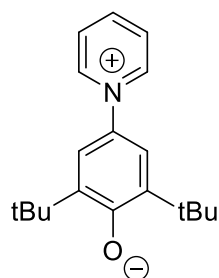
C	0.0000000	1.1739580	-3.1998010
C	0.0220950	1.1941850	-4.5758790
C	0.0000000	0.0000000	-5.2895290
C	-0.0220950	-1.1941850	-4.5758790
C	0.0000000	-1.1739580	-3.1998010
N	0.0000000	0.0000000	-2.5078150
H	0.0000000	0.0000000	-6.3708850
H	-0.0514240	2.0734770	-2.6078950
H	0.0256160	2.1514140	-5.0783370
H	-0.0256160	-2.1514140	-5.0783370
H	0.0514240	-2.0734770	-2.6078950
C	0.7949740	0.9669250	0.9968550
C	0.7654650	0.9390580	-0.3808770
C	0.0000000	0.0000000	-1.0792080
C	-0.7654650	-0.9390580	-0.3808770
C	-0.7949740	-0.9669250	0.9968550
H	1.3809140	1.6221230	-0.9491040
H	-1.3809140	-1.6221230	-0.9491040
C	-1.6706300	-1.9884430	1.7425430
C	-0.7829240	-2.8900860	2.6305820
C	-2.7133110	-1.2561040	2.6166860
C	-2.4437890	-2.9116020	0.7832410
H	-0.0748990	-3.4521960	2.0148200
H	-0.2241850	-2.2947040	3.3491400
H	-1.4030510	-3.6105480	3.1729510
H	-3.3774630	-0.6520370	1.9918140
H	-3.3283330	-1.9825580	3.1567960
H	-2.2238320	-0.6044840	3.3369530
H	-3.0406230	-3.6168290	1.3665360
H	-3.1302050	-2.3542260	0.1404510
H	-1.7738950	-3.4959470	0.1469730
C	1.6706300	1.9884430	1.7425430
C	0.7829240	2.8900860	2.6305820
C	2.7133110	1.2561040	2.6166860
C	2.4437890	2.9116020	0.7832410
H	0.0748990	3.4521960	2.0148200
H	0.2241850	2.2947040	3.3491400
H	1.4030510	3.6105480	3.1729510
H	3.3774630	0.6520370	1.9918140
H	3.3283330	1.9825580	3.1567960
H	2.2238320	0.6044840	3.3369530
H	3.0406230	3.6168290	1.3665360
H	3.1302050	2.3542260	0.1404510
H	1.7738950	3.4959470	0.1469730
C	0.0000000	0.0000000	1.7547150
O	0.0000000	0.0000000	3.0209190



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Acetonitrile

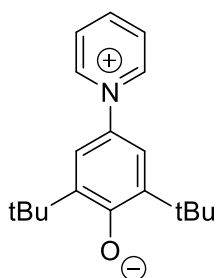
C	0.00000000	1.17393500	-3.19956400
C	0.02195700	1.19430100	-4.57569200
C	0.00000000	0.00000000	-5.28905500
C	-0.02195700	-1.19430100	-4.57569200
C	0.00000000	-1.17393500	-3.19956400
N	0.00000000	0.00000000	-2.50812600
H	0.00000000	0.00000000	-6.37041900
H	-0.05084000	2.07336600	-2.60743200
H	0.02551100	2.15146100	-5.07823100
H	-0.02551100	-2.15146100	-5.07823100
H	0.05084000	-2.07336600	-2.60743200
C	0.79863400	0.96358300	0.99718700
C	0.76917800	0.93579500	-0.38083800
C	0.00000000	0.00000000	-1.07888000
C	-0.76917800	-0.93579500	-0.38083800
C	-0.79863400	-0.96358300	0.99718700
H	1.38684300	1.61670800	-0.94921800
H	-1.38684300	-1.61670800	-0.94921800
C	-1.67824000	-1.98221300	1.74241400
C	-0.79425900	-2.88768200	2.63026300
C	-2.71845600	-1.24639800	2.61655000
C	-2.45468300	-2.90221200	0.78268900
H	-0.08829000	-3.45223300	2.01436900
H	-0.23335300	-2.29490100	3.34930900
H	-1.41723400	-3.60608700	3.17210400
H	-3.38062100	-0.64019700	1.99162500
H	-3.33594800	-1.97069400	3.15674800
H	-2.22673900	-0.59630100	3.33670000
H	-3.05421300	-3.60539200	1.36570500
H	-3.13888400	-2.34209300	0.13995400
H	-1.78689000	-3.48876700	0.14628200
C	1.67824000	1.98221300	1.74241400
C	0.79425900	2.88768200	2.63026300
C	2.71845600	1.24639800	2.61655000
C	2.45468300	2.90221200	0.78268900
H	0.08829000	3.45223300	2.01436900
H	0.23335300	2.29490100	3.34930900
H	1.41723400	3.60608700	3.17210400
H	3.38062100	0.64019700	1.99162500
H	3.33594800	1.97069400	3.15674800
H	2.22673900	0.59630100	3.33670000
H	3.05421300	3.60539200	1.36570500
H	3.13888400	2.34209300	0.13995400
H	1.78689000	3.48876700	0.14628200
C	0.00000000	0.00000000	1.75488600
O	0.00000000	0.00000000	3.02171000



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Dimethylsulfoxide

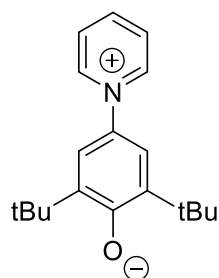
C	0.00000000	1.17392400	-3.19943500
C	0.02187700	1.19436600	-4.57559100
C	0.00000000	0.00000000	-5.28879500
C	-0.02187700	-1.19436600	-4.57559100
C	0.00000000	-1.17392400	-3.19943500
N	0.00000000	0.00000000	-2.50830100
H	0.00000000	0.00000000	-6.37016400
H	-0.05051000	2.07330500	-2.60717800
H	0.02544700	2.15148800	-5.07817500
H	-0.02544700	-2.15148800	-5.07817500
H	0.05051000	-2.07330500	-2.60717800
C	0.80068700	0.96170000	0.99736600
C	0.77125900	0.93395800	-0.38082100
C	0.00000000	0.00000000	-1.07870200
C	-0.77125900	-0.93395800	-0.38082100
C	-0.80068700	-0.96170000	0.99736600
H	1.39016800	1.61365900	-0.94928600
H	-1.39016800	-1.61365900	-0.94928600
C	-1.68251700	-1.97868000	1.74234800
C	-0.80065200	-2.88627500	2.63012500
C	-2.72135400	-1.24088000	2.61644000
C	-2.46078800	-2.89691900	0.78239500
H	-0.09584300	-3.45221800	2.01417800
H	-0.23853300	-2.29494900	3.34943600
H	-1.42523700	-3.60349900	3.17168000
H	-3.38240500	-0.63352400	1.99145200
H	-3.34022400	-1.96393800	3.15672500
H	-2.22839200	-0.59159600	3.33649200
H	-3.06183400	-3.59893500	1.36526100
H	-3.14373500	-2.33527700	0.13967400
H	-1.79417000	-3.48472000	0.14592800
C	1.68251700	1.97868000	1.74234800
C	0.80065200	2.88627500	2.63012500
C	2.72135400	1.24088000	2.61644000
C	2.46078800	2.89691900	0.78239500
H	0.09584300	3.45221800	2.01417800
H	0.23853300	2.29494900	3.34943600
H	1.42523700	3.60349900	3.17168000
H	3.38240500	0.63352400	1.99145200
H	3.34022400	1.96393800	3.15672500
H	2.22839200	0.59159600	3.33649200
H	3.06183400	3.59893500	1.36526100
H	3.14373500	2.33527700	0.13967400
H	1.79417000	3.48472000	0.14592800
C	0.00000000	0.00000000	1.75497200
O	0.00000000	0.00000000	3.02214200



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Acetone

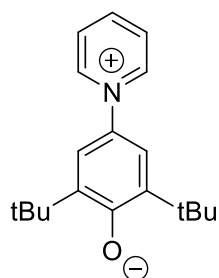
C	0.00000000	1.17397500	-3.19996800
C	0.02218500	1.19410500	-4.57601000
C	0.00000000	0.00000000	-5.28985700
C	-0.02218500	-1.19410500	-4.57601000
C	0.00000000	-1.17397500	-3.19996800
N	0.00000000	0.00000000	-2.50760300
H	0.00000000	0.00000000	-6.37120800
H	-0.05181700	2.07355500	-2.60821500
H	0.02568100	2.15138200	-5.07841100
H	-0.02568100	-2.15138200	-5.07841100
H	0.05181700	-2.07355500	-2.60821500
C	0.79247700	0.96919300	0.99662200
C	0.76293200	0.94127400	-0.38090900
C	0.00000000	0.00000000	-1.07943800
C	-0.76293200	-0.94127400	-0.38090900
C	-0.79247700	-0.96919300	0.99662200
H	1.37687100	1.62579900	-0.94902900
H	-1.37687100	-1.62579900	-0.94902900
C	-1.66544600	-1.99265000	1.74263700
C	-0.77522000	-2.89166700	2.63082900
C	-2.70980200	-1.26265200	2.61675600
C	-2.43635600	-2.91796800	0.78363400
H	-0.06581600	-3.45214400	2.01516700
H	-0.21794200	-2.29451400	3.34903700
H	-1.39341400	-3.61349900	3.17358000
H	-3.37530900	-0.66007700	1.99189100
H	-3.32313300	-1.99055000	3.15683800
H	-2.22186000	-0.60995800	3.33707300
H	-3.03135000	-3.62457800	1.36712600
H	-3.12427400	-2.36247400	0.14079900
H	-1.76503100	-3.50080900	0.14747000
C	1.66544600	1.99265000	1.74263700
C	0.77522000	2.89166700	2.63082900
C	2.70980200	1.26265200	2.61675600
C	2.43635600	2.91796800	0.78363400
H	0.06581600	3.45214400	2.01516700
H	0.21794200	2.29451400	3.34903700
H	1.39341400	3.61349900	3.17358000
H	3.37530900	0.66007700	1.99189100
H	3.32313300	1.99055000	3.15683800
H	2.22186000	0.60995800	3.33707300
H	3.03135000	3.62457800	1.36712600
H	3.12427400	2.36247400	0.14079900
H	1.76503100	3.50080900	0.14747000
C	0.00000000	0.00000000	1.75458600
O	0.00000000	0.00000000	3.02036700



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Dichloromethane

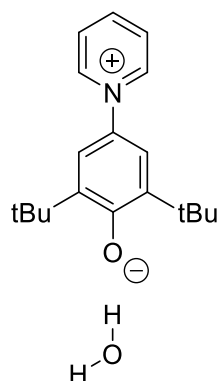
C	0.0000000	1.1741250	-3.2010930
C	0.0226990	1.1935600	-4.5768680
C	0.0000000	0.0000000	-5.2921000
C	-0.0226990	-1.1935600	-4.5768680
C	0.0000000	-1.1741250	-3.2010930
N	0.0000000	0.0000000	-2.5060870
H	0.0000000	0.0000000	-6.3734090
H	-0.0543690	2.0741210	-2.6103940
H	0.0259590	2.1511750	-5.0788750
H	-0.0259590	-2.1511750	-5.0788750
H	0.0543690	-2.0741210	-2.6103940
C	0.7757160	0.9841890	0.9950350
C	0.7458490	0.9559670	-0.3811190
C	0.0000000	0.0000000	-1.0809970
C	-0.7458490	-0.9559670	-0.3811190
C	-0.7757160	-0.9841890	0.9950350
H	1.3495820	1.6502140	-0.9484770
H	-1.3495820	-1.6502140	-0.9484770
C	-1.6308170	-2.0201810	1.7433060
C	-0.7242460	-2.9014430	2.6328550
C	-2.6863340	-1.3055140	2.6168400
C	-2.3864520	-2.9598820	0.7863250
H	-0.0056660	-3.4511050	2.0180910
H	-0.1769030	-2.2926310	3.3488210
H	-1.3296490	-3.6321610	3.1780790
H	-3.3607530	-0.7133120	1.9916540
H	-3.2883270	-2.0427170	3.1570030
H	-2.2088690	-0.6453480	3.3372440
H	-2.9691320	-3.6755330	1.3711460
H	-3.0842010	-2.4171440	0.1430490
H	-1.7055680	-3.5326340	0.1509950
C	1.6308170	2.0201810	1.7433060
C	0.7242460	2.9014430	2.6328550
C	2.6863340	1.3055140	2.6168400
C	2.3864520	2.9598820	0.7863250
H	0.0056660	3.4511050	2.0180910
H	0.1769030	2.2926310	3.3488210
H	1.3296490	3.6321610	3.1780790
H	3.3607530	0.7133120	1.9916540
H	3.2883270	2.0427170	3.1570030
H	2.2088690	0.6453480	3.3372440
H	2.9691320	3.6755330	1.3711460
H	3.0842010	2.4171440	0.1430490
H	1.7055680	3.5326340	0.1509950
C	0.0000000	0.0000000	1.7536590
O	0.0000000	0.0000000	3.0165750



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Chloroform

C	0.00000000	1.17440200	-3.20233500
C	0.02309700	1.19281500	-4.57769600
C	0.00000000	0.00000000	-5.29487000
C	-0.02309700	-1.19281500	-4.57769600
C	0.00000000	-1.17440200	-3.20233500
N	0.00000000	0.00000000	-2.50362800
H	0.00000000	0.00000000	-6.37611200
H	-0.05749900	2.07498900	-2.61310700
H	0.02586200	2.15091700	-5.07913300
H	-0.02586200	-2.15091700	-5.07913300
H	0.05749900	-2.07498900	-2.61310700
C	0.75297900	1.00383800	0.99325400
C	0.72258400	0.97512600	-0.38105900
C	0.00000000	0.00000000	-1.08278300
C	-0.72258400	-0.97512600	-0.38105900
C	-0.75297900	-1.00383800	0.99325400
H	1.31207700	1.68239700	-0.94736800
H	-1.31207700	-1.68239700	-0.94736800
C	-1.58346700	-2.05694700	1.74398300
C	-0.65469800	-2.91551900	2.63288300
C	-2.65257500	-1.36445900	2.61901400
C	-2.31943400	-3.01397000	0.78906600
H	0.07493600	-3.44987100	2.01765300
H	-0.11987300	-2.29273600	3.34612800
H	-1.24221300	-3.65837400	3.18117100
H	-3.33879000	-0.78450900	1.99522700
H	-3.23923700	-2.11477000	3.15788200
H	-2.18845500	-0.69651500	3.34080200
H	-2.88500800	-3.74202200	1.37524300
H	-3.03044500	-2.48746900	0.14665100
H	-1.62682300	-3.57232600	0.15340500
C	1.58346700	2.05694700	1.74398300
C	0.65469800	2.91551900	2.63288300
C	2.65257500	1.36445900	2.61901400
C	2.31943400	3.01397000	0.78906600
H	-0.07493600	3.44987100	2.01765300
H	0.11987300	2.29273600	3.34612800
H	1.24221300	3.65837400	3.18117100
H	3.33879000	0.78450900	1.99522700
H	3.23923700	2.11477000	3.15788200
H	2.18845500	0.69651500	3.34080200
H	2.88500800	3.74202200	1.37524300
H	3.03044500	2.48746900	0.14665100
H	1.62682300	3.57232600	0.15340500
C	0.00000000	0.00000000	1.75278300
O	0.00000000	0.00000000	3.01203700

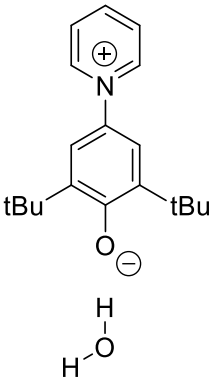


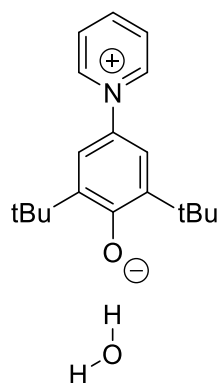
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Water

Komplex A

C	-3.45526600	-1.08777300	-0.76263500
C	-4.82578200	-1.22075000	-0.75684500
C	-5.60085900	-0.35840900	0.01139200
C	-4.95858800	0.61066400	0.77495600
C	-3.58360900	0.68456300	0.77169000
N	-2.83557700	-0.15016800	0.00229600
H	-6.67927700	-0.43957600	0.01499200
H	-2.81463400	-1.69078800	-1.38609100
H	-5.27587300	-1.98261400	-1.37755100
H	-5.51353200	1.29698800	1.39888500
H	-3.03666600	1.37757700	1.39082700
C	0.75811700	-1.13183700	0.03237600
C	-0.62225400	-1.19601700	0.03053200
C	-1.40448800	-0.04257900	-0.00250000
C	-0.80368600	1.21559000	-0.03865100
C	0.57011400	1.35615300	-0.04826300
H	-1.12095300	-2.15229600	0.09878300
H	-1.44007600	2.08665400	-0.10227200
C	1.21269000	2.75332100	-0.11513100
C	2.08770500	2.99013500	1.13703700
C	2.07313500	2.88244800	-1.39218500
C	0.16359500	3.87977000	-0.15578300
H	1.47432500	2.95411100	2.04190600
H	2.86772700	2.23648000	1.21507100
H	2.55462400	3.97851600	1.08668500
H	1.44985700	2.76861900	-2.28376700
H	2.53930300	3.87162900	-1.43214200
H	2.85353700	2.12532800	-1.41420800
H	0.67503300	4.84435300	-0.19585300
H	-0.47846100	3.81230600	-1.03782700
H	-0.47168000	3.88155500	0.73373400
C	1.59664800	-2.41982100	0.10146600
C	2.48511400	-2.53574300	-1.15829900
C	2.46330800	-2.41785900	1.38119500
C	0.72577800	-3.68928300	0.15168900
H	1.86130400	-2.63707300	-2.05074400
H	3.11910700	-1.66234300	-1.28377200
H	3.12121800	-3.42349700	-1.09035800
H	1.82420900	-2.44328000	2.26818400
H	3.10492500	-3.30392500	1.40393500
H	3.09103300	-1.53277100	1.43996000
H	1.37518700	-4.56688200	0.19461600
H	0.08367400	-3.71294700	1.03574800
H	0.09552000	-3.79007100	-0.73550600
C	1.40990900	0.16807400	-0.01174000
O	2.68224000	0.28155700	-0.01858900
H	4.26776300	-0.28016200	0.02535400
O	5.23135600	-0.50002300	0.04641800
H	5.26359900	-1.46087800	0.10089600

 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>SCRF=Water</p> <p>Komplex B</p>	C	-1.39483500	0.00339800	0.00791800
	C	-0.71062300	-1.20931200	0.07480900
	C	-0.69594000	1.20953100	0.01287700
	C	0.66820100	-1.25384900	0.15577900
	H	-1.28780600	-2.12238200	0.10636600
	N	-2.82867200	0.01010600	-0.06474900
	C	0.68394200	1.24104900	0.08060300
	H	-1.25757700	2.12801600	-0.08121500
	C	1.39966800	-2.60446800	0.25835900
	C	1.42140900	-0.00982900	0.16327000
	C	-3.47777400	-0.86534500	-0.87693900
	C	-3.54798000	0.89157800	0.67892300
	C	1.43516000	2.58413800	0.04158700
	C	0.42734700	-3.79879100	0.26100900
	C	2.21196300	-2.67331200	1.57091500
	C	2.33964900	-2.78638300	-0.95469200
	O	2.69683100	-0.01568100	0.25719700
	C	-4.85291200	-0.88880400	-0.94532000
	H	-2.85355900	-1.50973000	-1.47527800
	C	-4.92275900	0.92744100	0.60924500
	H	-2.98108400	1.53006700	1.33758300
	C	0.47887200	3.78972700	-0.02143400
	C	2.33152500	2.64632500	-1.21512000
	C	2.29541000	2.75307200	1.31439200
	H	-0.25672200	-3.76983400	1.11300300
	H	-0.16564300	-3.84814800	-0.65587900
	H	0.99995600	-4.72652900	0.33166600
	H	1.54501400	-2.60109800	2.43483300
	H	2.74195700	-3.62852400	1.63439300
	H	2.93664400	-1.86425200	1.62256400
	H	1.76460300	-2.78722100	-1.88497000
	H	2.86354100	-3.74439100	-0.88265800
H	3.07807100	-1.99076400	-1.00506100	
C	-5.59727200	0.02250000	-0.20360300	
H	-5.32800300	-1.60430200	-1.60153300	
H	-5.45461700	1.64730200	1.21519800	
H	-0.14000800	3.77857900	-0.92221100	
H	-0.18027900	3.83552900	0.84933000	
H	1.06532100	4.71132500	-0.03927700	
H	1.72030500	2.59866500	-2.12070900	
H	2.88936900	3.58747300	-1.23460500	
H	3.04053500	1.82292500	-1.23554400	
H	1.66026900	2.75521200	2.20489300	
H	2.82982200	3.70732700	1.28057000	
H	3.01825000	1.94616400	1.40530800	
H	-6.67740000	0.02737000	-0.25759500	
O	5.02542200	-0.06271800	-1.03103300	
H	5.34791100	0.84406700	-0.99231600	
H	4.14550400	-0.03837700	-0.57839800	



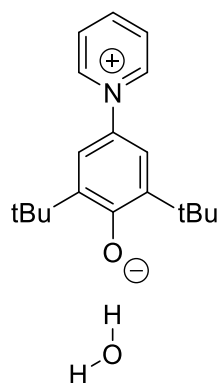
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Water

Komplex C

C	3.20339100	-0.89986100	0.60353200
C	4.57956200	-0.93337200	0.63110100
C	5.30957900	-0.00545200	-0.10437700
C	4.61735700	0.92696600	-0.87049200
C	3.24133500	0.90097900	-0.90324500
N	2.53542400	0.00182900	-0.16563100
H	6.39074800	-0.00833100	-0.08087900
H	2.59331700	-1.55492900	1.20460100
H	5.06766300	-1.67007900	1.25353100
H	5.13630600	1.66157500	-1.47000500
H	2.66144300	1.56110200	-1.52830300
C	-0.97596500	-1.23833800	-0.24659400
C	0.40484600	-1.20149900	-0.23820100
C	1.10371200	0.00631400	-0.19482700
C	0.41118200	1.21844000	-0.15205400
C	-0.96864300	1.26327500	-0.14825400
H	0.97205000	-2.11933300	-0.30318000
H	0.98358600	2.13190500	-0.07228400
C	-1.70907100	2.60941500	-0.06757200
C	-2.58360100	2.80050100	-1.32755900
C	-2.59372300	2.65266100	1.19874700
C	-0.74488900	3.80711100	0.00646600
H	-1.95804200	2.82304000	-2.22445400
H	-3.30363900	1.99134300	-1.42503500
H	-3.12314200	3.75075000	-1.26969000
H	-1.97555300	2.59788300	2.09989600
H	-3.15093100	3.59356100	1.23603200
H	-3.29914800	1.82492500	1.20903200
H	-1.32474700	4.73144000	0.06092600
H	-0.10747700	3.76683200	0.89363800
H	-0.10342600	3.87291300	-0.87610900
C	-1.72380900	-2.58051900	-0.32600600
C	-2.63038600	-2.75087500	0.91430900
C	-2.57681400	-2.63245100	-1.61327100
C	-0.76644500	-3.78554300	-0.35945100
H	-2.02778800	-2.79065100	1.82669800
H	-3.33445200	-1.92628600	0.99681900
H	-3.18909400	-3.68907700	0.84495700
H	-1.93520100	-2.56845000	-2.49673400
H	-3.12496200	-3.57817700	-1.66334100
H	-3.28894400	-1.81069900	-1.63974600
H	-1.35149900	-4.70709500	-0.40455700
H	-0.11377100	-3.76810400	-1.23601800
H	-0.14066200	-3.83681100	0.53545000
C	-1.73139500	0.01538200	-0.20956200
O	-2.99711900	0.01943900	-0.22276200
O	-0.38352400	-0.16320300	2.91160700
H	-0.46123100	-0.83770600	2.22166400
H	-0.39157400	0.65695800	2.39961700

<p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>SCRF=Water</p> <p>Komplex AA</p>	C	4.00387500	0.18686800	-0.82413700
	C	5.34881000	-0.10761200	-0.84736100
	C	5.84098700	-1.15267300	-0.07259100
	C	4.95236200	-1.86389400	0.72676300
	C	3.62135200	-1.51182800	0.75066400
	N	3.14658300	-0.50193200	-0.02530700
	H	6.89207600	-1.40664900	-0.09104300
	H	3.56322700	0.94677600	-1.44962700
	H	5.99508300	0.46808900	-1.49478100
	H	5.28579200	-2.67610800	1.35711400
	H	2.90361200	-1.99153100	1.39682300
	C	0.02646300	1.53010000	0.04727800
	C	1.36032600	1.17220300	0.01904500
	C	1.75097600	-0.16606500	-0.00137100
	C	0.79470500	-1.17983800	0.00031000
	C	-0.55804800	-0.89602000	0.01970400
	H	2.12879300	1.93102500	0.05560000
	H	1.13354000	-2.20432900	-0.05739700
	C	-1.59239900	-2.03443600	-0.00942100
	C	-2.45240700	-1.99470900	1.27449100
	C	-2.48328700	-1.90956800	-1.26586500
	C	-0.93413000	-3.42604500	-0.06268700
	H	-1.82549500	-2.17517600	2.15222400
	H	-2.94653600	-1.03555600	1.39957300
	H	-3.21683400	-2.77621700	1.23970300
	H	-1.87581900	-2.01977500	-2.16867000
	H	-3.24187400	-2.69681900	-1.26947000
	H	-2.98815000	-0.94850300	-1.30634100
	H	-1.71486900	-4.19013600	-0.07705300
	H	-0.32770600	-3.55968400	-0.96209300
	H	-0.30422300	-3.61674100	-0.80992000
	C	-0.38484500	3.01274900	0.09923700
	C	-1.24357000	3.36603100	-1.13659300
C	-1.18134400	3.29790500	1.39243200	
C	0.83086500	3.95785500	0.09332400	
H	-0.67048600	3.21167400	-2.05531900	
H	-2.13879700	2.74992300	-1.17651000	
H	-1.53976700	4.41873000	-1.09811000	
H	-0.56206300	3.10066500	2.27211500	
H	-1.48331800	4.34922500	1.42286600	
H	-2.07144000	2.67527900	1.44644300	
H	0.48073200	4.99227500	0.12400000	
H	1.47561400	3.80433800	0.96248600	
H	1.43607100	3.84237900	-0.80956900	
C	-0.99038500	0.49083300	0.04911600	
O	-2.22845200	0.81090500	0.07509500	
O	-6.09788300	-1.90091600	-0.49982200	
H	-6.95346200	-1.81265400	-0.06548000	
H	-5.60993800	-1.08211500	-0.26089800	
O	-4.81572900	0.44652800	0.22940300	
H	-3.82385100	0.50964800	0.16271900	
H	-5.15130900	1.22221300	-0.23353400	

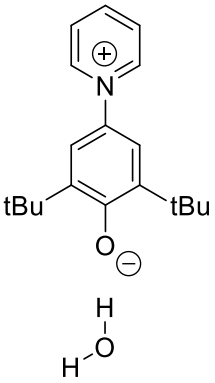


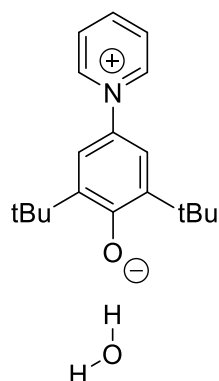
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Water

Komplex BB

C	3.79033600	0.86136600	-0.79349200
C	5.16730600	0.88927100	-0.79407800
C	5.87459900	-0.00349600	0.00393900
C	5.16451800	-0.89516100	0.80068200
C	3.78757900	-0.86502300	0.79774900
N	3.10727800	-0.00123000	0.00160500
H	6.95616200	-0.00431700	0.00489300
H	3.19306500	1.49326500	-1.43158500
H	5.67319300	1.59352700	-1.43915000
H	5.66815600	-1.60023400	1.44662000
H	3.18815900	-1.49590900	1.43483700
C	-0.40419600	1.24612000	0.05013100
C	0.97945200	1.20809800	0.04439400
C	1.66757900	0.00005100	0.00075600
C	0.97736800	-1.20684900	-0.04435500
C	-0.40641900	-1.24346200	-0.04797900
H	1.55109200	2.12212800	0.11306900
H	1.54792900	-2.12132800	-0.11576000
C	-1.14115700	-2.59550100	-0.12648300
C	-2.02751400	-2.79351900	1.12308700
C	-2.00626700	-2.65995100	-1.40427000
C	-0.16587900	-3.78708300	-0.18030400
H	-1.41630700	-2.78094900	2.02991300
H	-2.78113900	-2.01549700	1.20215900
H	-2.53269800	-3.76275600	1.07203900
H	-1.37854100	-2.56268200	-2.29449800
H	-2.52018300	-3.62431300	-1.45938500
H	-2.75265200	-1.87110900	-1.42021400
H	-0.73935200	-4.71541700	-0.23031400
H	0.47852200	-3.75264900	-1.06238000
H	0.46767600	-3.84029000	0.70870300
C	-1.13745600	2.59945100	0.11834500
C	-2.01374500	2.78742100	-1.13963700
C	-2.01240700	2.67415700	1.38876200
C	-0.16226700	3.79102600	0.16972800
H	-1.39419500	2.78980400	-2.04052800
H	-2.74683500	1.99115900	-1.22762200
H	-2.54217600	3.74397200	-1.09042900
H	-1.39326900	2.57000300	2.28417100
H	-2.51544900	3.64448400	1.43915700
H	-2.76748000	1.89340400	1.39682300
H	-0.73566200	4.71999900	0.20764300
H	0.47479600	3.76281600	1.05733000
H	0.47856800	3.83700900	-0.71437700
C	-1.14461400	0.00172000	0.00588400
O	-2.43488700	0.00328500	0.01830200
H	-3.78801200	0.01890100	-1.03313100
O	-4.67860900	-0.01748400	-1.45930900
H	-4.83256700	0.86798900	-1.80615900
O	-4.67642500	-0.08603400	1.58289300
H	-5.22121600	-0.08511000	0.78351900
H	-3.77205600	-0.05723100	1.20116800

 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>SCRF=Water</p> <p>Komplex AC</p>	C	3.47424000	-1.01366900	0.60980200
	C	4.84718700	-1.12101600	0.62048400
	C	5.61233400	-0.26404900	-0.16328800
	C	4.96096200	0.67410900	-0.95718000
	C	3.58488300	0.72279400	-0.96753400
	N	2.84743800	-0.10759500	-0.18504200
	H	6.69208000	-0.32536200	-0.15530300
	H	2.83715600	-1.61200400	1.24162200
	H	5.30595800	-1.85801900	1.26430400
	H	5.50987100	1.35487700	-1.59230500
	H	3.02947800	1.39134800	-1.60602200
	C	-0.72883300	-1.15745000	-0.21577500
	C	0.65437600	-1.19423300	-0.22741800
	C	1.41351500	-0.02656000	-0.19423200
	C	0.79080700	1.21975200	-0.14529000
	C	-0.58658100	1.33520300	-0.12303700
	H	1.17171800	-2.14044600	-0.29678400
	H	1.41206600	2.10152200	-0.07999800
	C	-1.25574100	2.71905800	-0.04166700
	C	-2.14063700	2.94739700	-1.28836600
	C	-2.11378700	2.82057800	1.23960600
	C	-0.22770400	3.86412700	0.00475600
	H	-1.53144100	2.92459800	-2.19633600
	H	-2.90966300	2.18243300	-1.36578100
	H	-2.62199500	3.92825100	-1.23077600
	H	-1.48461300	2.73325200	2.13041700
	H	-2.61234100	3.79353000	1.28026700
	H	-2.86806600	2.03779000	1.26789800
	H	-0.75681100	4.81828500	0.05905400
	H	0.42095500	3.79870200	0.88216000
	H	0.40148800	3.88760500	-0.88866700
	C	-1.54420700	-2.46073300	-0.28200500
	C	-2.43137900	-2.59207700	0.97699500
C	-2.41526300	-2.47295400	-1.55822000	
C	-0.64747300	-3.71163200	-0.33273700	
H	-1.80946500	-2.67966900	1.87282600	
H	-3.08803600	-1.73454900	1.09502200	
H	-3.04514700	-3.49512000	0.91032400	
H	-1.78012700	-2.45231700	-2.44818400	
H	-3.01541600	-3.38694000	-1.59408400	
H	-3.08529800	-1.61819100	-1.59333600	
H	-1.27863900	-4.60251100	-0.36875100	
H	-0.00998500	-3.72525700	-1.22033300	
H	-0.01045200	-3.79596400	0.55149900	
C	-1.40530100	0.13105300	-0.16560800	
O	-2.67641300	0.21928400	-0.15096900	
O	-5.24433600	-0.52736400	-0.24690000	
H	-4.28134200	-0.31430100	-0.21467500	
H	-5.68504800	0.32860400	-0.21579100	
O	-0.04206700	-0.09449600	2.94573800	
H	-0.17291100	-0.78953600	2.28562500	
H	-0.01190300	0.70497400	2.40273800	

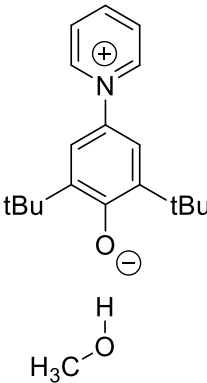


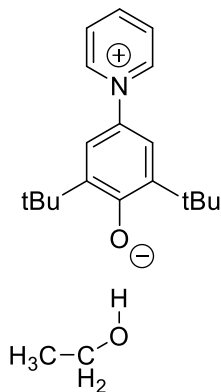
B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Water

Komplex BC

C	3.54222900	0.90063400	-0.70996800
C	4.91155900	0.90281200	-0.56358400
C	5.51861600	-0.04010600	0.25909100
C	4.71588000	-0.95564000	0.93088600
C	3.34750100	-0.89926500	0.78535000
N	2.76648500	0.01438800	-0.03413400
H	6.59383600	-0.06111900	0.37390000
H	3.02591800	1.57177700	-1.37788500
H	5.49241700	1.62743800	-1.11638900
H	5.13852200	-1.70041500	1.59022400
H	2.67580200	-1.54753100	1.32547800
C	-0.71870500	1.31235900	-0.28137400
C	0.65899600	1.25641300	-0.17263900
C	1.33621500	0.03959000	-0.18458100
C	0.64239300	-1.15436600	-0.36864500
C	-0.73734500	-1.17105000	-0.48851100
H	1.23204900	2.16211800	-0.03607700
H	1.21071900	-2.06915900	-0.45678800
C	-1.47789500	-2.48844500	-0.78987900
C	-2.42060800	-2.87540000	0.37045700
C	-2.29504800	-2.33124500	-2.09190000
C	-0.50553300	-3.66475200	-0.99689500
H	-1.86321400	-2.97055200	1.30550500
H	-3.20007400	-2.13258000	0.51007300
H	-2.89211100	-3.83952800	0.15745700
H	-1.63267700	-2.12092900	-2.93628900
H	-2.83430000	-3.25793300	-2.30943600
H	-3.01536400	-1.52054000	-2.00279000
H	-1.07732000	-4.56270400	-1.24148800
H	0.19010800	-3.48287300	-1.81996500
H	0.07414200	-3.88201300	-0.09601900
C	-1.44144300	2.67202400	-0.31951400
C	-2.23561100	2.78370700	-1.64070400
C	-2.40663800	2.83388400	0.87509900
C	-0.45591000	3.85459000	-0.27291400
H	-1.55786700	2.75342800	-2.49822000
H	-2.95105000	1.96858000	-1.73159600
H	-2.77884200	3.73284700	-1.67342100
H	-1.88429700	2.67077700	1.82149600
H	-2.81824300	3.84727100	0.88624600
H	-3.23057300	2.13009500	0.80171800
H	-1.01497600	4.78984600	-0.34894900
H	0.10583200	3.88419300	0.66439000
H	0.25610900	3.82888700	-1.10151500
C	-1.47180400	0.07504400	-0.35810000
O	-2.75593800	0.07990000	-0.30393700
O	-0.70564500	-0.80517100	2.91128700
H	-0.34314600	-0.92083000	2.02267400
H	-1.64961400	-0.59758800	2.74872900
O	-3.39256000	-0.19046500	2.26786400
H	-3.60470100	0.69113400	2.59483800
H	-3.22041900	-0.07164200	1.29126600

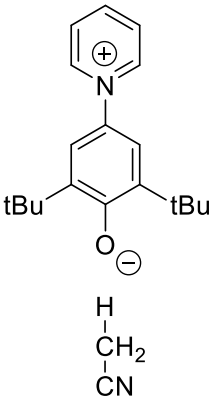
 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>SCRF=Methanol</p>	C	3.80267200	-0.98602500	0.63727100
	C	5.17419900	-1.06807800	0.54709400
	C	5.86883600	-0.17630900	-0.26348500
	C	5.14549600	0.76975700	-0.98236600
	C	3.77154400	0.79242000	-0.89523900
	N	3.10260800	-0.07101400	-0.08512700
	H	6.94727100	-0.21753900	-0.33307100
	H	3.22392700	-1.61256900	1.29706000
	H	5.68896000	-1.81374400	1.13648700
	H	5.63548900	1.47717500	-1.63646200
	H	3.16224700	1.46470700	-1.47795300
	C	-0.44437800	-1.19076300	0.10503400
	C	0.93432300	-1.20129100	0.01911400
	C	1.67237700	-0.01784400	0.00660000
	C	1.02696500	1.21696600	0.07943500
	C	-0.34736100	1.30385300	0.17857800
	H	1.46478000	-2.13693900	-0.08655300
	H	1.63193700	2.11226000	0.10076400
	C	-1.04200900	2.67336100	0.28054900
	C	-2.01824900	2.85626300	-0.90421000
	C	-1.81079400	2.78265900	1.61660600
	C	-0.04123700	3.84244000	0.23119100
	H	-1.47449400	2.83282000	-1.85297700
	H	-2.76966600	2.07033000	-0.91389400
	H	-2.52136600	3.82510700	-0.82890600
	H	-1.11998500	2.70297200	2.46085900
	H	-2.31189000	3.75322800	1.68263400
	H	-2.55677600	1.99585500	1.70134200
	H	-0.58831900	4.78589100	0.29600500
	H	0.66466300	3.81527100	1.06535300
	H	0.52808000	3.85594400	-0.70190700
	C	-1.23941900	-2.50738900	0.06706700
	C	-2.06673900	-2.66747100	1.36286900
C	-2.16869900	-2.52205600	-1.16762300	
C	-0.32549000	-3.74241500	-0.03881200	
H	-1.40343400	-2.72157800	2.23080100	
H	-2.74977800	-1.83395200	1.50271800	
H	-2.64736200	-3.59401800	1.32463700	
H	-1.57686200	-2.48244600	-2.08636300	
H	-2.75726200	-3.44425700	-1.18510700	
H	-2.85330800	-1.67853800	-1.16060200	
H	-0.94248600	-4.64385100	-0.05627100	
H	0.27089500	-3.73605100	-0.95473300	
H	0.35304100	-3.82481700	0.81421300	
C	-1.13978900	0.08321400	0.20401600	
O	-2.40921600	0.14576700	0.31246600	
H	-4.00939800	-0.36328700	0.18598600	
O	-4.97198400	-0.52670500	0.05686700	
C	-5.34709700	0.11158700	-1.15558000	
H	-4.80434700	-0.29652500	-2.01774900	
H	-6.41411100	-0.05760600	-1.31224600	
H	-5.17001700	1.19347600	-1.12148900	

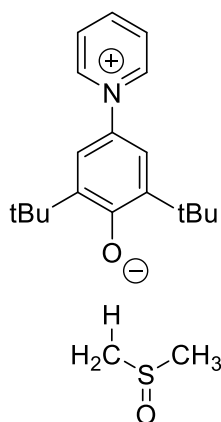


B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Ethanol

C	4.13840900	-1.00242400	0.50479800
C	5.50292700	-1.08905100	0.34234700
C	6.15816600	-0.19570800	-0.49876400
C	5.40167500	0.75651900	-1.17404500
C	4.03427200	0.78368100	-1.01542600
N	3.40453700	-0.08101100	-0.17528200
H	7.23132200	-0.24052400	-0.62481400
H	3.59335100	-1.63015500	1.19152500
H	6.04478200	-1.83977200	0.90023900
H	5.85953100	1.46539900	-1.84953600
H	3.39825200	1.46034800	-1.56338900
C	-0.13128300	-1.18749800	0.20128900
C	1.24078100	-1.20311100	0.04454000
C	1.98188300	-0.02226300	-0.00877100
C	1.34512500	1.21530000	0.09450900
C	-0.02178700	1.30751000	0.26355500
H	1.76145000	-2.14096000	-0.08704100
H	1.95335300	2.10863900	0.08368500
C	-0.70616200	2.67952800	0.39611500
C	-1.73701000	2.86254200	-0.74136900
C	-1.41115300	2.79478900	1.76644700
C	0.29513400	3.84486700	0.29663700
H	-1.23910400	2.83609200	-1.71489300
H	-2.48956400	2.07823100	-0.71342200
H	-2.23425100	3.83247300	-0.64410200
H	-0.68277200	2.70934400	2.57792700
H	-1.90057400	3.76949700	1.85512500
H	-2.15914100	2.01440100	1.88572200
H	-0.24477600	4.79042400	0.38598600
H	1.04019300	3.81622700	1.09600100
H	0.81896200	3.85495100	-0.66279800
C	-0.93235800	-2.50098100	0.20756500
C	-1.69986800	-2.65096300	1.54085100
C	-1.91884100	-2.51750500	-0.98178400
C	-0.02904500	-3.74011000	0.06556500
H	-0.99803400	-2.69997100	2.37828700
H	-2.37466600	-1.81500500	1.70474100
H	-2.28256900	-3.57697800	1.53526800
H	-1.37150300	-2.48080600	-1.92783400
H	-2.50890000	-3.43883600	-0.96884800
H	-2.60141300	-1.67323500	-0.94363600
H	-0.64932800	-4.63927400	0.08329100
H	0.52259500	-3.74175800	-0.87801000
H	0.68941500	-3.81990900	0.88554400
C	-0.81659000	0.08963300	0.33182200
O	-2.07777300	0.15599300	0.50444600
H	-3.70225000	-0.30556000	0.39615900
O	-4.66781500	-0.45629100	0.27930600
C	-5.05335300	0.16494300	-0.94305700
H	-4.86599500	1.24630600	-0.89824100
H	-4.45712000	-0.23137200	-1.77657000
C	-6.52710300	-0.09743500	-1.19104800
H	-7.13188200	0.30623100	-0.37518500
H	-6.84990200	0.37230000	-2.12344700
H	-6.71942200	-1.17087300	-1.26142800

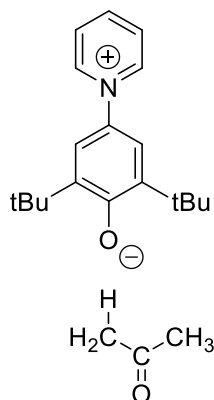
 <p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>SCRF=Acetonitrile</p>	C	4.13252800	0.23801300	-0.76013900
	C	5.47890000	-0.04893900	-0.76668900
	C	5.96204000	-1.12884300	-0.03468500
	C	5.05805400	-1.88182100	0.70779200
	C	3.72535000	-1.53729600	0.72143100
	N	3.25761900	-0.49150300	-0.01439500
	H	7.01457800	-1.37692200	-0.04249700
	H	3.70354300	1.02349500	-1.36129500
	H	6.13505900	0.56131300	-1.37135300
	H	5.38120800	-2.72267200	1.30536100
	H	2.99935700	-2.05041300	1.33138200
	C	0.13123400	1.52788800	0.04574700
	C	1.46441500	1.17454200	0.02822400
	C	1.86496000	-0.16367900	-0.00366900
	C	0.90963100	-1.18295500	-0.02289100
	C	-0.44163600	-0.90582800	-0.01800100
	H	2.22848700	1.93677000	0.08781500
	H	1.25304500	-2.20573700	-0.08898700
	C	-1.47634300	-2.04279300	-0.06955900
	C	-2.36848500	-1.99650500	1.19199800
	C	-2.34557100	-1.91087900	-1.34038000
	C	-0.81989800	-3.43483800	-0.10939600
	H	-1.76414100	-2.15840000	2.08914600
	H	-2.86944800	-1.03595900	1.28088400
	H	-3.12527600	-2.78487600	1.14733800
	H	-1.72561100	-2.01512100	-2.23541800
	H	-3.10473800	-2.69794000	-1.36151600
	H	-2.84344900	-0.94513200	-1.37517100
	H	-1.60057200	-4.19872400	-0.13814400
	H	-0.19590000	-3.56995400	-0.99666500
	H	-0.20663200	-3.62455700	-0.77540400
	C	-0.28894700	3.00596900	0.12082600
	C	-1.13747600	3.37607600	-1.11708000
C	-1.10346100	3.25822500	1.40971400	
C	0.91932600	3.95967700	0.14748200	
H	-0.55293600	3.24544200	-2.03235300	
H	-2.02504100	2.75055700	-1.17764200	
H	-1.44508600	4.42487300	-1.06138100	
H	-0.49089500	3.05485600	2.29277500	
H	-1.42195900	4.30425300	1.45503000	
H	-1.98415500	2.62062100	1.44224000	
H	0.56180100	4.99107400	0.19433700	
H	1.55552200	3.79331500	1.02066100	
H	1.53555600	3.86572200	-0.75054900	
C	-0.88919100	0.48364400	0.01770500	
O	-2.12444900	0.77740100	0.02543600	
C	-5.80418000	-0.83731900	-0.06768900	
N	-6.21782500	-1.91190000	-0.08027600	
C	-5.27924500	0.51841500	-0.05180200	
H	-4.18520000	0.50026200	-0.02529200	
H	-5.60936200	1.04889400	-0.94648900	
H	-5.65276100	1.04505000	0.82795200	



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Dimethylsulfoxide

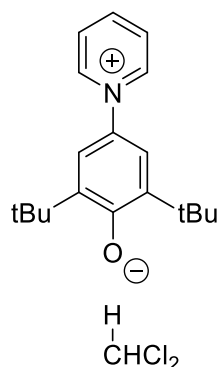
C	-4.63642100	0.86723800	0.49181100
C	-6.00429400	0.87681500	0.33641700
C	-6.61723000	-0.07325900	-0.47411000
C	-5.81415200	-1.00253300	-1.12757700
C	-4.44646900	-0.95270500	-0.97929300
N	-3.85642500	-0.03268500	-0.16768300
H	-7.69191000	-0.08921300	-0.59331900
H	-4.12306100	1.54112600	1.15876100
H	-6.58153800	1.61332600	0.87761300
H	-6.23708200	-1.75375700	-1.77974600
H	-3.77993600	-1.60931900	-1.51493800
C	-0.38640400	1.26930000	0.17960900
C	-1.75650900	1.20949000	0.03151800
C	-2.43423000	-0.01135100	-0.01007900
C	-1.72666200	-1.21113100	0.09527700
C	-0.35685800	-1.22927300	0.25742500
H	-2.32740100	2.11723300	-0.10504400
H	-2.28426700	-2.13716900	0.09271800
C	0.39803700	-2.56227600	0.39191600
C	1.43141500	-2.69014900	-0.75104600
C	1.10247400	-2.63371100	1.76544900
C	-0.53500700	-3.78314900	0.29658200
H	0.92077500	-2.73738900	-1.71712500
H	2.11125800	-1.84286400	-0.76052600
H	2.01392100	-3.60893900	-0.63292600
H	0.36128900	-2.64013900	2.56977100
H	1.69086000	-3.55304100	1.84228800
H	1.76141100	-1.78184000	1.91234000
H	0.05893600	-4.69587500	0.38718900
H	-1.27958600	-3.79597300	1.09675700
H	-1.05859100	-3.82515000	-0.66204600
C	0.34402400	2.62248000	0.16966500
C	1.08362200	2.83031700	1.51102600
C	1.34311900	2.66549700	-1.00894900
C	-0.61680600	3.81257700	-0.00508800
H	0.36471900	2.88997100	2.33322500
H	1.76779800	2.00988100	1.71128800
H	1.64922900	3.76679100	1.48966300
H	0.80520800	2.62053100	-1.96019700
H	1.91366200	3.59899800	-0.98851500
H	2.03697200	1.83049700	-0.96493200
H	-0.04107100	4.74131900	-0.00217100
H	-1.16044000	3.76655600	-0.95224600
H	-1.34520400	3.87479400	0.80763500
C	0.37831800	0.03199500	0.31872000
O	1.63781700	0.05209900	0.48290100
C	4.63448100	1.40714700	0.24612700
H	4.73277500	2.28067200	-0.39608700
H	3.64414300	1.37286900	0.69628300
H	5.42815600	1.38476000	0.99322900
C	4.64224900	-1.29494100	0.51450400
H	3.65145600	-1.17849800	0.94943100
H	4.74551300	-2.27706300	0.05644500
H	5.43553800	-1.12142500	1.24189100
S	4.79040100	-0.06207600	-0.81376100
O	6.23779000	-0.10583800	-1.29442400



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Acetone

C	4.12820800	-1.27438700	0.70997800
C	5.48965800	-1.47649700	0.69553400
C	6.31241500	-0.61816700	-0.02706100
C	5.71938000	0.41909200	-0.73993800
C	4.35041600	0.56233000	-0.73534100
N	3.55319800	-0.26918500	-0.00782400
H	7.38520900	-0.75383800	-0.03450800
H	3.45978000	-1.87208100	1.30830800
H	5.89738800	-2.29060500	1.27839300
H	6.30889100	1.10699700	-1.32985900
H	3.84374900	1.30882700	-1.32542600
C	-0.08113000	-1.06972500	-0.02218300
C	1.29075000	-1.20393200	-0.02457400
C	2.13552300	-0.08961600	0.00227600
C	1.59630800	1.20019100	0.03740700
C	0.23431700	1.41248100	0.05280700
H	1.73850200	-2.18512800	-0.09772200
H	2.27599000	2.03834100	0.10112800
C	-0.34120100	2.83718600	0.12252600
C	-1.21042800	3.11281300	-1.12591800
C	-1.19384900	3.00439900	1.40059000
C	0.75891200	3.91329700	0.16045000
H	-0.60474900	3.04626900	-2.03423300
H	-2.02433000	2.39512300	-1.19648500
H	-1.63158500	4.12166100	-1.07519900
H	-0.57706600	2.85858000	2.29203000
H	-1.61316200	4.01435800	1.44312600
H	-2.00893800	2.28465600	1.41932400
H	0.29427600	4.90126900	0.20264500
H	1.40005700	3.81438200	1.04029800
H	1.39076000	3.88513900	-0.73119300
C	-0.99457900	-2.30547700	-0.08909800
C	-1.89400600	-2.36199000	1.16669200
C	-1.87329900	-2.24649900	-1.35881000
C	-0.19848000	-3.62188500	-0.14158700
H	-1.28288900	-2.45464200	2.06914500
H	-2.50196600	-1.46491800	1.24664900
H	-2.55588500	-3.23175800	1.11608500
H	-1.24756100	-2.26091900	-2.25586100
H	-2.53852300	-3.11436300	-1.39668600
H	-2.47811200	-1.34367600	-1.36894200
H	-0.89601900	-4.46186700	-0.18177100
H	0.43872400	-3.68204000	-1.02783000
H	0.42862700	-3.75758400	0.74357300
C	-0.67176400	0.26650100	0.02165900
O	-1.92843900	0.42537300	0.03132700
C	-4.92764400	0.30093100	1.27233200
H	-5.51264000	1.22301800	1.32975000
H	-3.87093900	0.57928200	1.30626100
H	-5.17725500	-0.35122900	2.10771100
C	-5.18279400	-0.39345000	-0.04006100
C	-4.90352600	0.40952700	-1.28380400
H	-5.14164300	-0.16728200	-2.17601900
H	-5.48301900	1.33676400	-1.27159900
H	-3.84520100	0.68378300	-1.27635500
O	-5.57180900	-1.54849300	-0.09297900



B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)

SCRF=Dichloromethane

C	-4.42295200	-1.38112800	-0.49085800
C	-5.77013700	-1.62291400	-0.34554100
C	-6.55303200	-0.76305500	0.41844300
C	-5.93263100	0.31757700	1.03776300
C	-4.57518400	0.50134700	0.90425500
N	-3.81870100	-0.33292800	0.13658000
H	-7.61576100	-0.93022000	0.52813400
H	-3.79127700	-1.97938700	-1.12744700
H	-6.20146500	-2.46999100	-0.86062200
H	-6.48917900	1.00916900	1.65485900
H	-4.04221100	1.28315500	1.42094100
C	-0.17657200	-1.03026300	-0.15479500
C	-1.53723300	-1.20214100	-0.02008600
C	-2.41529200	-0.11350300	-0.00794400
C	-1.92173900	1.18930800	-0.13153500
C	-0.57495400	1.43802400	-0.28275000
H	-1.94519200	-2.19155000	0.13266400
H	-2.62911700	2.00631300	-0.15607500
C	-0.04957600	2.87473000	-0.44011100
C	0.93245700	3.19885800	0.70942100
C	0.66348900	3.03557400	-1.80169200
C	-1.17797500	3.92044600	-0.38643100
H	0.41922500	3.14811800	1.67395200
H	1.76321700	2.49722700	0.72115200
H	1.32671400	4.21284200	0.59095600
H	-0.03567300	2.84996700	-2.62210900
H	1.04373100	4.05625000	-1.90763400
H	1.49479300	2.33980700	-1.88868300
H	-0.74763100	4.91916500	-0.49120200
H	-1.89990600	3.78806600	-1.19664800
H	-1.71705500	3.89332200	0.56429200
C	0.77920700	-2.23417600	-0.11139200
C	1.57491900	-2.32691700	-1.43338400
C	1.74820500	-2.09021000	1.08381700
C	0.03360200	-3.56967800	0.06359900
H	0.89433900	-2.48114700	-2.27569300
H	2.14688100	-1.42023500	-1.61067900
H	2.26544500	-3.17454200	-1.39646600
H	1.19359100	-2.11466300	2.02609500
H	2.46460200	-2.91666800	1.09092600
H	2.30021000	-1.15575000	1.03512900
H	0.75985900	-4.38557200	0.08613100
H	-0.52978300	-3.60703200	0.99963900
H	-0.65527800	-3.76568400	-0.76247300
C	0.36201100	0.31826900	-0.31116900
O	1.60404300	0.51591500	-0.46505100
C	4.61118000	0.28479000	-0.12602600
H	3.54681300	0.26140000	-0.34593300
Cl	4.79174300	0.67717000	1.62403400
Cl	5.31614500	-1.32259100	-0.53425300
H	5.15780700	1.03334900	-0.68663000

<p>B3LYP-D3/6-311++g(2d,p)</p> <p>SCRF=Chloroform</p>	C	4.96978300	0.92846300	-0.47804300
	C	6.33475300	0.95633800	-0.30457700
	C	6.95705400	-0.00616300	0.48457300
	C	6.16035800	-0.96708900	1.09985700
	C	4.79406800	-0.93633000	0.93823100
	N	4.19323100	-0.00324700	0.14546800
	H	8.03034800	-0.00738500	0.61623700
	H	4.45421500	1.61001000	-1.13519400
	H	6.90484000	1.71805900	-0.81827400
	H	6.58774900	-1.72962100	1.73621500
	H	4.13354500	-1.61624100	1.45151100
	C	0.71741400	1.25559200	-0.24162900
	C	2.08453500	1.21352400	-0.08122000
	C	2.77791800	-0.00084000	-0.02750900
	C	2.08630600	-1.21242500	-0.13726000
	C	0.72097200	-1.24876100	-0.31421600
	H	2.64079800	2.12917400	0.06280300
	H	2.65564000	-2.13128800	-0.13300400
	C	-0.02508900	-2.58623400	-0.45368700
	C	-1.04191200	-2.73492200	0.70113600
	C	-0.75927800	-2.65452400	-1.81192800
	C	0.92536000	-3.79526600	-0.38469700
	H	-0.52602400	-2.75138100	1.66516500
	H	-1.75364900	-1.91424000	0.70565900
	H	-1.59462000	-3.67315800	0.59659700
	H	-0.04378700	-2.58250200	-2.63602600
	H	-1.28514300	-3.60952000	-1.90384900
	H	-1.48096200	-1.84711400	-1.90617900
	H	0.34385400	-4.71502200	-0.48057800
	H	1.66033300	-3.78628400	-1.19407800
	H	1.45978900	-3.84421700	0.56788800
	C	-0.04021400	2.59383100	-0.23883600
	C	-0.80179800	2.77817000	-1.57163100
C	-1.03330700	2.63049100	0.94462100	
C	0.90408900	3.79945600	-0.08175700	
H	-0.10164700	2.79093900	-2.41183700	
H	-1.51655500	1.97418800	-1.72728800	
H	-1.33871500	3.73144700	-1.56496400	
H	-0.49663800	2.56723700	1.89524100	
H	-1.59636600	3.56824800	0.93493300	
H	-1.73858000	1.80586500	0.89283300	
H	0.31579400	4.71985300	-0.09037900	
H	1.45375600	3.77200300	0.86286600	
H	1.62580400	3.86350500	-0.90064600	
C	-0.02188600	0.00537900	-0.38331300	
O	-1.27514600	0.00847800	-0.56521300	
C	-4.06869600	0.00358800	0.25465700	
H	-3.02063600	0.01803500	-0.04582900	
Cl	-4.85123700	-1.41209200	-0.51756400	
Cl	-4.12805000	-0.13385500	2.04253100	
Cl	-4.83054600	1.53186800	-0.29043900	

5.5 Referenzen

1. Reichardt, C.; Welton, T., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: Fourth Edition. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: Fourth Edition* **2010**.
2. Reichardt, C., Pyridinium N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76* (10), 1903-1919.
3. Reichardt, C., Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chemistry* **2005**, *7* (5), 339-351.
4. Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., Chapter 1 - Introduction. In *Liquids and Liquid Mixtures (Third Edition)*, Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., Eds. Butterworth-Heinemann: 1982; pp 1-10.
5. Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., Chapter 2 - The thermodynamic properties. In *Liquids and Liquid Mixtures (Third Edition)*, Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., Eds. Butterworth-Heinemann: 1982; pp 11-58.
6. Solute-Solvent Interactions. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* **2002**, 5-56.
7. Berdis, J. R.; Gudipati, M. S.; Murphy, J. R.; Chanover, N. J., Europa's surface water ice crystallinity: Discrepancy between observations and thermophysical and particle flux modeling. *Icarus* **2020**, *341*, 113660.
8. Minkin, V. I.; Osipov, O. A.; Zhdanov, Y. A.; Vaughan, W. E., Nature of the Dipole Moment and Methods for Its Determination. In *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Minkin, V. I.; Osipov, O. A.; Zhdanov, Y. A.; Vaughan, W. E., Eds. Springer US: Boston, MA, 1970; pp 41-77.
9. Bolton, S. J.; Janssen, M.; Thorne, R.; Levin, S.; Klein, M.; Gulkis, S.; Bastian, T.; Sault, R.; Elachi, C.; Hofstadter, M.; Bunker, A.; Dulk, G.; Gudim, E.; Hamilton, G.; Johnson, W. T. K.; Leblanc, Y.; Liepack, O.; McLeod, R.; Roller, J.; Roth, L.; West, R., Ultra-relativistic electrons in Jupiter's radiation belts. *Nature* **2002**, *415* (6875), 987-991.
10. Sharma, S.; Porter, J.; Misra, A. K.; Acosta-Maeda, T. E.; Angel, S.; McKay, C. P., Standoff Raman spectroscopy for future Europa Lander missions. *Journal of Raman Spectroscopy* **2020**.
11. Jaffe, H. H., A classical electrostatic view of chemical forces. *Journal of Chemical Education* **1963**, *40* (12), 649.
12. March, N. H.; Tosi, M. P., *Coulomb liquids*. Academic Press: London; Orlando, 1984.

13. Keesom, W. M., Van der Waals attractive force. *Physikalische Zeitschrift* **1921**, 22, 129-141.
14. Debye, P., Van der Waals cohesion forces. *Physikalische Zeitschrift* **1920**, 21, 178-187.
15. London, F., Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik* **1930**, 63 (3), 245-279.
16. Zeegers-Huyskens, T.; Huyskens, P., Intermolecular Forces. In *Intermolecular Forces: An Introduction to Modern Methods and Results*, Huyskens, P. L.; Luck, W. A. P.; Zeegers-Huyskens, T., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1991; pp 1-30.
17. Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford: 2010.
18. Lincoln, S. F., Solvent coordination numbers of metal ions in solution. *Coordination Chemistry Reviews* **1971**, 6 (4), 309-329.
19. Ahmad, N.; Day, M. C., The solvation number of the sodium ion. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, 40 (7), 1383-1385.
20. Huggins, M. L., 50 Years of Hydrogen Bond Theory. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1971**, 10 (3), 147-152.
21. Amey, R. L., Extent of association in liquid dimethyl sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, 72 (9), 3358-3359.
22. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference of Chemical and Physical Data, 85th ed Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton, FL. 2004. 2712 pp. \$139.99. ISBN 0-8493-0485-7. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (12), 4542-4542.
23. Rösel, S.; Quanz, H.; Logemann, C.; Becker, J.; Mossou, E.; Cañadillas-Delgado, L.; Caldeweyher, E.; Grimme, S.; Schreiner, P. R., London Dispersion Enables the Shortest Intermolecular Hydrocarbon H...H Contact. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (22), 7428-7431.
24. Classification of Solvents. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* **2010**, 65-106.
25. Parker, A. J., The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1962**, 16 (2), 163-187.
26. Chastrette, M.; Rajzmann, M.; Chanon, M.; Purcell, K. F., Approach to a general classification of solvents using a multivariate statistical treatment of quantitative solvent parameters. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107 (1), 1-11.

27. Katritzky, A. R.; Tamm, T.; Wang, Y.; Sild, S.; Karelson, M., QSPR Treatment of Solvent Scales. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1999**, *39* (4), 684-691.
28. Katritzky, A. R.; Tamm, T.; Wang, Y.; Karelson, M., A Unified Treatment of Solvent Properties. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1999**, *39* (4), 692-698.
29. Bhatia, S. C., 2 - Solar radiations. In *Advanced Renewable Energy Systems*, Bhatia, S. C., Ed. Woodhead Publishing India: 2014; pp 32-67.
30. Relations Between the Spectra and other Characteristics of the Starsast. *Nature* **1914**, *93* (2322), 227-230.
31. Mukherjee, P. K., Chapter 3 - Quality Evaluation of Herbal Medicines: Challenges and Opportunities. Elsevier: 2019; pp 53-77.
32. Lawlor, D., *Book (In German, Translation of Photosynthesis, Metabolism, control, physiology): Photosynthese. Stoffwechsel - Kontrolle - Physiologie*. 1990.
33. Barber, J., Biophysics of photosynthesis. *Reports on Progress in Physics* **1978**, *41* (8), 1157-1199.
34. Draine, B. T., Physics of the interstellar and intergalactic medium. **2011**.
35. Buncl, E.; Stairs, R. A.; Wilson, H., *The role of the solvent in chemical reactions*. Oxford University Press: Oxford; New York, 2003.
36. Reichardt, C., Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* **1994**, *94* (8), 2319-2358.
37. Suppan, P.; Ghoneim, N., *Solvatochromism*. Royal Society of Chemistry: Cambridge [England], 1997.
38. Lantzke, I. R.; Irish, D. E.; Gough, T. E., Spectroscopic Measurements. In *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Covington, A. K.; Dickinson, T., Eds. Springer US: Boston, MA, 1973; pp 405-523.
39. Rao, C. N. R.; Singh, S.; Senthilnathan, V. P., Spectroscopic studies of solute-solvent interactions. *Chemical Society Reviews* **1976**, *5* (0), 297-316.
40. Lutskii, A. E.; Prezhdo, V. V.; Degtereva, L. I.; Gordienko, V. G., Spectroscopy of Intermolecular Field Interactions in Solutions. *Russian Chemical Reviews* **1982**, *51* (8), 802-817.
41. Solvent Effects on the Absorption Spectra of Organic Compounds. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* **2010**, 359-424.

42. Clark, R. N.; King, T. V. V.; Klejwa, M.; Swayze, G. A.; Vergo, N., High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **1990**, 95 (B8), 12653-12680.
43. Sheppard, S. E., The Effects of Environment and Aggregation on the Absorption Spectra of Dyes. *Reviews of Modern Physics* **1942**, 14 (2-3), 303-340.
44. Hantzsch, A., Über die Halochromie und »Solvatochromie« des Dibenzal-acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1922**, 55 (4), 953-979.
45. Bicca, D. A. R.; D., D. M. N. J.; C., Z. M., Solvent effects on the electronic spectrum of Reichardt's dye. *International Journal of Quantum Chemistry* **1994**, 52 (28), 361-377.
46. Dähne, S.; Moldenhauer, F., Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds: Evidence by Quantum Chemical Calculations. *Progress in Physical Organic Chemistry* **1985**, 1-130.
47. Fabian, J.; Hartmann, H., *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*. Springer Berlin Heidelberg: 2013.
48. Bayliss, N. S.; McRae, E. G., Solvent effects in organic spectra: Dipole forces and the Franck-Condon principle. *Journal of Physical Chemistry* **1954**, 58 (11), 1002-1006.
49. Kulinich, A. V.; Ishchenko, A. A., Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications. *Russian Chemical Reviews* **2009**, 78 (2), 141-164.
50. Radechia, R.; Dähne, S., 4. Mitteilung über solvatochromieprobleme113. Mitteilung siehe Ref. 1.: Lösungsmittelinduzierte elektronenverschiebungen in einfachen merocyanin-farbstoffen22Zugleich: Die Lösungsmittelabhängigkeit der 1H-NMR-Spektren von einfachen Polymethin-Merocyahin-Farbstoffen. 3. Teil. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten, (1. und 2. Teil siehe Ref. 2 und 1). *Journal of Molecular Structure* **1970**, 5 (5), 399-411.
51. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; Schäfer, G., Pyridinium N-Phenoxide Betaines and Their Application to the Characterization of Solvent Polarities, XX. – Synthesis, Solvatochromism, and Halochromism of Chromoionophoric Crown Ether-substituted Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. *Liebigs Annalen der Chemie* **1993**, 1993 (1), 23-34.
52. Brady, J. E.; Carr, P. W., An analysis of dielectric models of solvatochromism. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89 (26), 5759-5766.
53. Brooker, L. G. S.; Keyes, G. H.; Heseltine, D. W., Color and Constitution. XI.1 Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73 (11), 5350-5356.
54. Kosower, E. M., *An introduction to physical organic chemistry*. Wiley: New York, 1968.

55. Kosower, E. M.; Mohammad, M., Solvent effect on an electron-transfer reaction of pyridinyl radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90* (12), 3271-3272.
56. Reichardt, C.; Harbusch-Görnert, E.; Schwäfer, G., Über Pyridinium-N-phenolat-Betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, XI. Herstellung und UV/VIS-spektroskopische Eigenschaften eines wasserlöslichen Carboxylat-substituierten Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffs. *Liebigs Annalen der Chemie* **1988**, *1988* (9), 839-844.
57. Dimroth, K.; Reichardt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F., Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, *661* (1), 1-37.
58. Hammack, W. S.; Hendrickson, D. N.; Drickamer, H. G., Pressure-induced solvatochromism of the charge-transfer transitions in pyridinium betaines. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93* (9), 3483-3487.
59. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S., Chromoionophore Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe. *Angewandte Chemie* **1991**, *103* (5), 614-616.
60. Christian, R., Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. *Pure and Applied Chemistry* **2008**, *80* (7), 1415-1432.
61. Renge, I., Nonlinear Polarization of Solvatochromic Betaine 30. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (21), 6250-6254.
62. Liptay, W.; Wortmann, R.; Schaffrin, H.; Burkhard, O.; Reitinger, W.; Detzer, N., Excited state dipole moments and polarizabilities of centrosymmetric and dimeric molecules. I. Model study of a bichromophoric molecule. *Chemical Physics* **1988**, *120* (3), 429-438.
63. Schweig, A., Transition polarizabilities. *Chemical Physics Letters* **1969**, *4* (5), 266-268.
64. Dimroth, K.; Reichardt, C., über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, V Erweiterung der Lösungsmittelpolaritätsskala durch Verwendung Alkyl-substituierter Pyridinium-N-phenol-betaine. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1969**, *727* (1), 93-105.
65. Langhals, H.; Braun, P.; Dietl, C.; Mayer, P., How Many Molecular Layers of Polar Solvent Molecules Control Chemistry? The Concept of Compensating Dipoles. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (40), 13511-13521.
66. Dilthey, W.; Dierichs, H., Arylierte Pyridine, IX. *Journal für Praktische Chemie* **1935**, *144* (1-2), 1-31.

67. Schneider, W.; Döbling, W.; Cordua, R., Über Mesomerie bei N-Oxyphenylpyridinium-Basen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1937**, *70* (8), 1645-1665.
68. Ried, W.; Dietrich, R., Über die Darstellung von o- und p-Chinondiaziden aus den Chinonen. *Chemische Berichte* **1961**, *94* (2), 387-391.
69. Sander, W.; Hintze, F., A New Synthetic Approach to Pyridinium N-Phenoxide Betaine Dyes. *Chemische Berichte* **1994**, *127* (1), 267-269.
70. Borsche, W.; Frank, R., Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen V. Über p-Arylsulfon-azo-phenole. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1926**, *450* (1), 75-84.
71. Bamford, W. R.; Stevens, T. S., 924. The decomposition of toluene-p-sulphonylhydrazones by alkali. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, (0), 4735-4740.
72. Cava, M. P.; Litle, R. L.; Napier, D. R., Condensed Cyclobutane Aromatic Systems. V. The Synthesis of Some α -Diazoindanones: Ring Contraction in the Indane Series. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (9), 2257-2263.
73. Dunkin, I. R., *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*. Oxford University Press: New York, 1998.
74. Bally, T., Matrix Isolation. In *Reactive Intermediate Chemistry*, Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones, M. S., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2004; pp 797-846.
75. Horn, A. H. C., Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models By Christopher J. Cramer. Wiley: Chichester, England. 2002. 562 pp. ISBN 0-471-48551-9 (hardcover). \$110. ISBN 0-471-48552-7 (paperback). \$45. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **2003**, *43* (5), 1720-1720.
76. Chiappe, C.; Pomelli, C. S., The first solvation shell of Reichardt's dye in ionic liquids: a semiempirical study. *Theoretical Chemistry Accounts* **2012**, *131* (3), 1195.
77. Pomelli, C. S.; Chiappe, C., A computational study of the effect of ionic liquid anions on Reichardt's dye solvatochromism. *Theoretical Chemistry Accounts* **2018**, *137* (7), 95.
78. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.
79. Raghavachari, K., Perspective on "Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" - Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648-52. *Theoretical Chemistry Accounts* **2000**, *103* (3-4), 361-363.

80. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (15).
81. Ridley, J.; Zerner, M., An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines. *Theoretica chimica acta* **1973**, *32* (2), 111-134.
82. Caricato, M.; Mennucci, B.; Tomasi, J., Solvent polarity scales revisited: a ZINDO-PCM study of the solvatochromism of betaine-30. *Molecular Physics* **2006**, *104* (5-7), 875-887.
83. Sicinska, D.; Paneth, P.; Truhlar, D. G., How Well Does Microsolvation Represent Macrosolvation? A Test Case: Dynamics of Decarboxylation of 4-Pyridylacetic Acid Zwitterion. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (10), 2708-2713.
84. Gudipati, M.; Castillo-Rogez, J., *The Science of Solar System Ices*. 2013; Vol. 356.
85. Gudipati, M.; Cooper, P., Chemistry in Water Ices: From Fundamentals to Planetary Applications. *The Science of Solar System Ices* **2013**, 503.
86. Yasutomi, M., Thermodynamic mechanism of the density anomaly of liquid water. *Frontiers in Physics* **2015**, *3* (8).
87. Howland, J. L., *The Surprising Archaea: Discovering Another Domain of Life*. Oxford University: 2000.
88. Beale, G.; Preer, J. R., *Paramecium : genetics and epigenetics*. CRC Press: Boca Raton, 2008.
89. Savin, D. W.; Brickhouse, N. S.; Cowan, J. J.; Drake, R. P.; Federman, S. R.; Ferland, G. J.; Frank, A.; Gudipati, M. S.; Haxton, W. C.; Herbst, E.; Profumo, S.; Salama, F.; Ziurys, L. M.; Zweibel, E. G., The impact of recent advances in laboratory astrophysics on our understanding of the cosmos. *Reports on Progress in Physics* **2012**, *75* (3), 036901.
90. Pettinelli, E.; Cosciotti, B.; Di Paolo, F.; Lauro, S.; Mattei, E.; Orosei, R.; Vannaroni, G., Dielectric Properties of Jovian Satellite Ice Analogs for Subsurface Radar Exploration: A Review: Jovian Icy Moons Dielectric Properties. *Reviews of Geophysics* **2015**, *53*, n/a-n/a.
91. Di Paolo, F.; Cosciotti, B.; Lauro, S.; Mattei, E.; Pettinelli, E.; G, V., *Thermal and electromagnetic models for radar sounding of the galilean satellite icy crusts*. 2014.
92. Di Paolo, F.; Lauro, S.; Castelletti, D.; Mitri, G.; Bovolo, F.; Cosciotti, B.; Mattei, E.; Orosei, R.; Notarnicola, C.; Bruzzone, L.; Pettinelli, E., Radar Signal Penetration and Horizons Detection on Europa Through Numerical Simulations. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* **2016**, *10*, 1-12.

93. Baragiola, R.; Famá, M.; Loeffler, M.; Palumbo, M.; Raut, U.; Shi, J.-J.; Strazzulla, G., Radiation Effects in Water Ice in the Outer Solar System. 2013; pp 527-549.
94. Baragiola, R. A., Water ice on outer solar system surfaces: Basic properties and radiation effects. *Planetary and Space Science* **2003**, *51* (14), 953-961.
95. Sceats, M.; Rice, S., Water: A Comprehensive Treatise. Vol. 7. F. Franks, editor. Plenum Press, New York: 1982.
96. Jenniskens, P.; Blake, D. F., Crystallization of amorphous water ice in the solar system. *Astrophysical Journal* **1996**, *473* (2 PART I), 1104-1113.
97. Materese, C.; Cruikshank, D.; Sandford, S.; Imanaka, H.; Nuevo, M., ICE CHEMISTRY ON OUTER SOLAR SYSTEM BODIES: ELECTRON RADIOLYSIS OF N₂, CH₄, AND CO-CONTAINING ICES. *The Astrophysical Journal* **2015**, *812*, 150.
98. Bahr, D. A.; Famá, M.; Vidal, R. A.; Baragiola, R. A., Radiolysis of water ice in the outer solar system: Sputtering and trapping of radiation products. *Journal of Geophysical Research: Planets* **2001**, *106* (E12), 33285-33290.
99. Materese, C.; Cruikshank, D.; Sandford, S.; Imanaka, H.; Nuevo, M.; White, D., ICE chemistry on outer solar system bodies: Carboxylic acids, NITRILES, and urea detected in refractory residues produced from the UV photolysis of N₂:CH₄:CO-containing ices. *The Astrophysical Journal* **2014**, *788*, 111.
100. Weyl, W., Ueber Metallammonium-Verbindungen. *Annalen der Physik* **1864**, *197* (4), 601-612.
101. Weiss, J., Primary Processes in the Action of Ionizing Radiations on Water: Formation And Reactivity of Self-Trapped Electrons ('Polarons'). *Nature* **1960**, *186*, 751.
102. Boag, J. W.; Hart, E. J., Absorption Spectra in Irradiated Water and Some Solutions: Absorption Spectra of 'Hydrated' Electron. *Nature* **1963**, *197* (4862), 45-47.
103. Hart, E. J.; Boag, J. W., Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84* (21), 4090-4095.
104. Douthit, R. C.; Dye, J. L., Absorption Spectra of Sodium and Potassium in Liquid Ammonia. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82* (17), 4472-4478.
105. Ogg, R. A., Bose-Einstein Condensation of Trapped Electron Pairs. Phase Separation and Superconductivity of Metal-Ammonia Solutions. *Physical Review* **1946**, *69* (5-6), 243-244.
106. Jortner, J., Energy Levels of Bound Electrons in Liquid Ammonia. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *30* (3), 839-846.

107. Clark, H. C.; Horsfield, A.; Symons, M. C. R., 496. Unstable intermediates. Part VIII. Magnetic and spectrophotometric studies of dilute solutions of sodium in ammonia. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, (0), 2478-2484.
108. Schulte-Frohlinde, D.; Eiben, K., Notizen: Solvatisierte Elektronen in eingefrorenen Lösungen. In *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1962; Vol. 17, p 445.
109. Siegel, S.; Baum, L. H.; Skolnik, S.; Flournoy, J. M., Observations of the Thermal Behavior of Radicals in Gamma-Irradiated Ice. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 32 (4), 1249-1256.
110. Siegel, S.; Flournoy, J. M.; Baum, L. H., Irradiation Yields of Radicals in Gamma-Irradiated Ice at 4.2° and 77°K. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 34 (5), 1782-1788.
111. Blandamer, M. J.; Shields, L.; Symons, M. C. R., Solvated Electrons in Alkali Glasses. *Nature* **1963**, 199 (4896), 902-903.
112. Bennett, J. E.; Mile, B.; Thomas, A., Electron Spin Resonance Spectra of Hydrated Electrons prepared by Reaction of Atomic Sodium with Ice at 77[deg] K. *Nature* **1964**, 201 (4922), 919-920.
113. Balling, L. C.; Havey, M. D.; Dawson, J. F., Absorption and emission spectra of Na atoms trapped in rare-gas matrices. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, 69 (4), 1670-1675.
114. Perchard, J. P., Anharmonicity and hydrogen bonding. III. Analysis of the near infrared spectrum of water trapped in argon matrix. *Chemical Physics* **2001**, 273 (2-3), 217-233.
115. Lignell, A.; Gudipati, M. S., Mixing of the Immiscible: Hydrocarbons in Water-Ice near the Ice Crystallization Temperature. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119 (11), 2607-2613.
116. Sander, W. W., P-Benzoquinone O-oxide. *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53 (9), 2091-2093.
117. Gor, G. Y.; Tapio, S.; Domanskaya, A. V.; Räsänen, M.; Nemukhin, A. V.; Khriachtchev, L., Matrix-isolation study of the phenol–water complex and phenol dimer. *Chemical Physics Letters* **2011**, 517 (1), 9-15.
118. Sander, W.; Roy, S.; Polyak, I.; Ramirez-Anguila, J. M.; Sanchez-Garcia, E., The Phenoxy Radical–Water Complex—A Matrix Isolation and Computational Study. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (19), 8222-8230.
119. Montero, L. A.; Esteva, A. M.; Molina, J.; Zapardiel, A.; Hernández, L.; Márquez, H.; Acosta, A., A Theoretical Approach to Analytical Properties of 2,4-Diamino-5-phenylthiazole in Water Solution. Tautomerism and Dependence on pH. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120 (46), 12023-12033.

120. Mastrapa, R.; Grundy, W.; Gudipati, M., Amorphous and Crystalline H₂O-Ice. *The Science of Solar System Ices* **2013**, 356, 371.
121. Meyer, B., Absorption Spectrum of Na and K in Rare-Gas Matrices. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43 (9), 2986-2992.
122. Czapski, G.; Allen, A. O., THE REDUCING RADICALS PRODUCED IN WATER RADIOLYSIS: SOLUTIONS OF OXYGEN—HYDROGEN PEROXIDE—HYDROGEN ION¹. *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, 66 (2), 262-266.
123. Hale, G. M.; Querry, M. R., Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region. *Appl. Opt.* **1973**, 12 (3), 555-563.
124. Kevan, L., Current problems in the localization and solvation of excess electrons in glasses. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84 (10), 1232-1240.
125. Gudipati, M. S., Matrix-isolation in cryogenic water-ices: Facile generation, storage, and optical spectroscopy of aromatic radical cations. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108 (20), 4412-4419.