Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Photoisomerisierung des Pentadienyliminium-Kation (PSB3, Abb. 0.1) untersucht. Ziel ist es Faktoren zu bestimmen, die die Isomerisierung vom *cis*- zum *trans*-PSB3 in Gasphase und in Lösung beeinflussen.

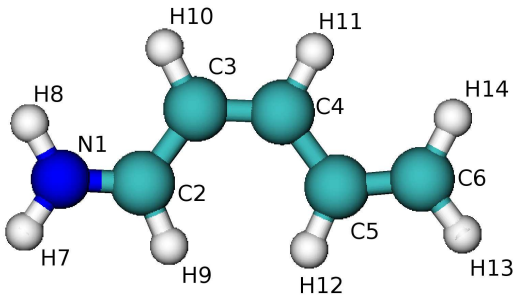

Abbildung 0.1: Schematische Darstellung des Pentadienyliminium-Kations mit Nummerierung der Atome.

Im ersten Teil der Arbeit wird mittels semiklassischer Dynamik die Photoisomerisierung des PSB3 in Gasphase simuliert. Die quantenchemische Beschreibung erfolgt auf dem *ab initio Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) Level mit einem aktiven Raum von sechs Elektronen in den sechs π-Orbitalen des Moleküls. Dabei wird sowohl der Einfluss verschiedener Methoden zur Generierung von Startkonfigurationen (thermisches und Zero Point Energy Sampling) als auch der Einfluss einer Schwingungsanregung der $H_{10}{-}C_3{=}C_4{-}H_{11}$ -Torsion (H-Torsion) auf die Dynamik untersucht. Hierfür werden drei Ensembles mit Zero Point Energy Sampling und fünf Ensembles mit thermischem Sampling erzeugt, wobei die Anregungsenergie der H-Torsion variiert wird. Für jedes Ensemble werden dabei ca. 300 Trajektorien integriert um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Es kann gezeigt werden, dass beide Sampling-Methoden für die Beschreibung des PSB3 geeignet sind. Trotz Unterschiede in der Gesamtenergie und deren Verteilung im Molekül

unterscheiden sich die Ergebnisse der Ensembles nur innerhalb der statistischen Fehler. Für die Ensembles ohne Schwingungsanregung der H-Torsion übt die Sampling-Methode keinen Einfluss auf die Photodynamik des Zielmoleküls aus. Die Ensembles mit Anregung der H-Torsion zeigen, dass nur beim thermischen Sampling ein Effekt der Anregung zu beobachten ist, welcher jedoch nur geringfügig außerhalb der statistischen Fehler ist.

Weiterhin kann gezeigt werden, dass die Produktbildung stark mit der Entwicklung der H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges und der Anzahl der Annäherungen an die konische Durchdringung des Moleküls vor dem Zustandsübergang korreliert. Erfolgt eine Vergrößerung des Torsionswinkels der H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges wird bevorzugt das *trans*-Produkt gebildet, während bei einer Verringerung des Torsionswinkels zu diesem Zeitpunkt bevorzugt das *cis*-Produkt gebildet wird. Die Anzahl der Annäherungen an die konische Durchdringung steht im direkten Zusammenhang zur Wahrscheinlichkeit der Bildung eines der beiden Photoprodukte. An der ersten Annäherung sind die $C_2{-}C_3{=}C_4{-}C_5$ -Torsion (C-Torsion), die im direkten Zusammenhang zur Reaktionskoordinate steht, und die H-Torsion in Phase. Bei der Mehrheit der Trajektorien findet somit eine Vergrößerung des Torsionswinkels der H-Torsion statt. Bei einem Zustandsübergang zu diesem Zeitpunkt besteht eine sehr große Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes. Bei einer zweiten Annäherung an die konische Durchdringung sind die beiden Torsionswinkel bei der Mehrheit der Trajektorien nicht in Phase, wodurch die Bildung des *cis*-Produktes stark erhöht ist. Kommt es zu weiteren Annäherungen an die konische Durchdringung vor dem Zustandsübergang, findet eine vollständige Dephasierung der beiden Torsionen statt, wodurch für die Bildung beider Produkte eine gleich hohe Wahrscheinlichkeit besteht.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluss der Lösungsmittel Wasser und Methanol auf die Photoisomerisierung des PSB3 untersucht. Dafür wird ein Hybrid-Ansatz verwendet, bei dem die Wellenfunktion des PSB3 auf dem gleichen quantenchemischen Level wie in Gasphase beschrieben wird, das jeweilige Lösungsmittel jedoch rein klassisch. Für beide Lösungsmittel wird nicht nur eine deutliche Vergrößerung der mittleren Reaktionszeit, sondern auch eine erhebliche Verringerung der Ausbeute an *trans*-Produkt im Vergleich zur Gasphase beobachtet. Ebenso wie in Gasphase ist auch in Lösung die H-Torsion die aktive Mode, die die Konformation des Photoproduktes maßgeblich beeinflusst. Die Verläufe beider Torsionswinkel zeigen bei einer Mittelung über alle Trajektorien deutlich, dass die C-Torsion der H-Torsion instantan folgt. Gleichzeitig erfolgt aber auch eine Dämpfung der C-Torsion in beiden Lösungsmitteln, die durch die Korrelation der

C-Torsion mit der Reaktionskoordinate zu einer längeren Verweildauer des Moleküls im ersten angeregten Zustand führt. Ein hieraus resultierender Effekt ist, dass C- und H-Torsion bei der ersten Annäherung an die konische Durchdringung bei einem geringeren Prozentsatz der Trajektorien in Phase sind, wodurch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes herrabgesetz ist.

Zur Klärung, ob der beobachtete Effekt sterischer oder elektronischer Natur ist, wird abschließend ein Ensemble berechnet, bei dem PSB3 in Methanol simuliert wurde, wobei jedoch die elektronischen Einflüsse des Lösungsmittel auf die Wellenfunktion des PSB3 vernachlässigt werden. Durch diese Vorgehensweise wird einzig der sterische Effekt auf die klassischen Kerne des PSB3 berücksichtigt. Es kann dadurch gezeigt werden, dass die Vergrößerung der mittleren Reaktionszeit und die Verringerung der Ausbeute an *trans*-Produkt im Wesentlichen sterischer Natur sind. Eine elektronische Beeinflussung der Photoreaktion des Pentadienyliminium-Kations kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.