

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik

Fachgebiet: Experimentalphysik

Betreuer: Prof. Dr. Stefan Lochbrunner

Ihr Name: Miguel A. Argüello Cordero

(e-mail: miguel.cordero@uni-rostock.de)

Titel Ihrer Arbeit:

Ultraschnelle transiente UV-Vis Spektroskopie an molekularen Photosensibilisatoren und -katalysatoren mit langlebigen ligandenzentrierten Zuständen

Deutsche Zusammenfassung:

In den letzten Jahrzehnten wurde intensiv an neuen homogenen Katalysatoren für die Photoredoxkatalyse geforscht. Eine wirtschaftlich interessante Anwendungsmöglichkeit dieser Photosensibilisatoren (PSs) ist die Erzeugung von H₂ mit Hilfe von Sonnenlicht. Aus Gründen der Nachhaltigkeit sollen PSs eingesetzt werden, die nicht auf sehr seltenen Metallen wie Ruthenium und Iridium basieren. Im Rahmen dieser Dissertation wurden daher auf Kupfer(I) und Eisen(II) beruhende PSs untersucht. Der Fokus liegt dabei auf der Lebensdauererweiterung der Ladungstransferzustände, da diese Zustände für die Reaktivität der PSs verantwortlich sind. Die Dynamik der elektronisch angeregten Zustände wurde mittels ultraschneller UV-Vis Spektroskopie charakterisiert und der Erfolg der Designstrategien für die PSs anhand der Ergebnisse bewertet. Für einen der Kupfer-PSs konnte die Lebensdauer des entsprechenden Zustands auf 29 µs und für einen der Eisen-PSs auf 3,7 ns verlängert werden. In beiden Fällen ist die Lebensdauererweiterung auf die strukturelle Erweiterung der Liganden in den PSs zurückzuführen. In den Kupfer-PSs wurde das konjugierte π-System erweitert und in den Eisen-PSs wurde ein organischer Chromophor am Ligandenrückgrat angebracht.

Englisch Zusammenfassung:

In the recent decade, there has been intensive research into new systems for photoredox catalysis. One economically interesting application of these photosensitizers (PSs) is the production of H₂ using sunlight. For sustainability reasons, PSs should not be based on rare-metals such as ruthenium and iridium. Therefore, in this dissertation, PSs based on copper(I) and iron(II) have been analysed. The focus is on the lifetime-extension of the electronically excited charge-transfer states, as these states are responsible for the reactivity of the PSs. The dynamics of the electronically excited states were characterised using ultrafast UV-Vis spectroscopy, and the success of the design-strategies for the PSs was evaluated on the basis of the results. The lifetime of the corresponding state was extended to 29 µs for one of the copper PSs and to 3.7 ns for one of the iron PSs. In both cases, the lifetime increase results from a structural extension of the ligands in the PSs. In the copper-PS the conjugated π-system was extended and in the iron-PS an organic chromophore was attached to the ligand-backbone.