

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Theoretical Chemistry

Betreuer: Prof. Dr. [Oliver Kühn]
(e-mail: [oliver.kuehn@uni-rostock.de])
PD Dr. habil. [Olga Bokareva]
(e-mail: [Olga.Bokareva@catalysis.de])
Ihr Name: [Hamada Rezk Zarie Mohamed]
(e-mail: [hamada.mohamed@uni-rostock.de])

Titel Ihrer Arbeit

Excited-State Dynamics and Photophysical Properties in Photocatalytic Transition Metal Complexes

Englische Zusammenfassung

The growing demand for sustainable and cost-effective photoactive materials has intensified research into 3d transition-metal complexes (TMCs), which represent attractive alternatives to their 4d and 5d counterparts. However, their practical application is often hindered by short-lived excited states arising from weak ligand-field splitting and the presence of low-lying metal-centered (MC) states that facilitate rapid nonradiative decay. This thesis addresses these challenges through a comprehensive computational investigation of Iron and Cobalt complexes, with particular emphasis on the structure–property relationships governing excited-state dynamics and photophysical behavior.

The first part of this thesis examines a series of cyclometalated Iron(III) complexes and highlights the role of ligand functionalization in tuning ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) states. Electron-withdrawing substituents stabilize LMCT states and extend their lifetimes, whereas electron-donating groups accelerate relaxation by increasing MC character and promoting structural distortions. These findings emphasize the intricate interplay between electronic structure, vibronic coupling, and nuclear motion in controlling excited-state decay pathways.

The second part investigates Iron(II) complexes for photochemical applications, including photobasicity. A pronounced competition between metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) and MC states is observed, where rapid MLCT deactivation and dominant MC character limit photochemical performance. Protonation and ligand modifications alter the energetic ordering of the excited states, providing partial stabilization of MLCT states while simultaneously highlighting the challenges associated with achieving efficient excited-state proton transfer.

The third part focuses on a Cobalt(III)-stabilized aminium radical complex, in which excited-state relaxation is governed by the interplay of ligand-centered (LC), MLCT, and MC states across multiple spin manifolds. The relaxation dynamics are driven by intersystem crossing (ISC) and vibronic coupling, leading to long-lived triplet states and underscoring the critical role of nuclear motion in spin-state population transfer.

The fourth part investigates two cyclometalated Cobalt(III) complexes differing in their alkyl substituents ($R = \text{Me}$ and Et). A sequential relaxation cascade from the singlet manifold to long-lived triplet MC states is observed, governed by strong vibronic coupling and population transfer between singlet MLCT and MC states. In the Et-substituted complex, increased steric hindrance induces larger-amplitude structural distortions, thereby enhancing intrasinglet vibronic coupling and leading to more pronounced population mixing as well as slower net relaxation within the singlet manifold, while the overall relaxation pathway toward the triplet manifold remains unchanged.

Overall, this work establishes detailed structure–property relationships linking ligand design, electronic-state energetics, and excited-state relaxation pathways. The results provide fundamental mechanistic insight into the photophysical behavior of first-row transition-metal complexes and contribute to the rational design of photoactive materials for photocatalysis and solar-energy conversion.

Deutsche Zusammenfassung

Der steigende Bedarf an nachhaltigen und kosteneffizienten photoaktiven Materialien hat die Forschung an 3d-Übergangsmetallkomplexen intensiviert, die attraktive Alternativen zu ihren 4d- und 5d-Pendants darstellen. Ihre praktische Anwendung wird jedoch häufig durch kurzlebige angeregte Zustände eingeschränkt, die aus einer schwachen Ligandenfeldaufspaltung sowie der Existenz niedrig liegender metallzentrierter (MC-) Zustände resultieren, welche schnelle nichtstrahlende Relaxationsprozesse begünstigen. Diese Dissertation untersucht diese Herausforderungen mittels umfassender rechnergestützter Studien an Eisen- und Kobaltkomplexen mit besonderem Fokus auf Struktur–Eigenschafts-Beziehungen, die die Dynamik angeregter Zustände und photophysikalische Eigenschaften bestimmen.

Der erste Teil dieser Arbeit untersucht eine Reihe cyclometallierter Eisen(III)-Komplexe und zeigt die Rolle der Ligandenfunktionalisierung bei der gezielten Beeinflussung von Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-(LMCT-) Zuständen. Elektronenziehende Substituenten stabilisieren LMCT-Zustände und verlängern deren Lebensdauer, während elektronenschiebende Gruppen die Relaxation durch erhöhten MC-Charakter und verstärkte strukturelle Verzerrungen beschleunigen. Diese Ergebnisse verdeutlichen das komplexe Zusammenspiel von elektronischer Struktur, vibronischer Kopplung und Kernbewegung bei der Kontrolle von Relaxationspfaden angeregter Zustände.

Der zweite Teil untersucht Eisen(II)-Komplexe im Kontext photochemischer Anwendungen, einschließlich der Photobasizität. Es zeigt sich eine

ausgeprägte Konkurrenz zwischen Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer-(MLCT-) und MC-Zuständen, wobei eine schnelle Deaktivierung der MLCT-Zustände sowie dominanter MC-Charakter die photochemische Leistungsfähigkeit einschränken. Protonierung und Ligandenmodifikationen verändern die energetische Zustandsordnung und ermöglichen eine partielle Stabilisierung der MLCT-Zustände, verdeutlichen jedoch gleichzeitig die Herausforderungen bei der Realisierung effizienter Protonentransferprozesse im angeregten Zustand.

Der dritte Teil fokussiert auf einen Kobalt(III)-stabilisierten Aminiumradikal-Komplex, in dem die Relaxationsdynamik durch das Zusammenspiel von ligandenzentrierten (LC-), MLCT- und MC-Zuständen über mehrere Spin-Multiplizitäten hinweg bestimmt wird. Die Dynamik wird durch Intersystem Crossing (ISC) und vibronische Kopplung gesteuert, was zu langlebigen Triplettzuständen führt und die zentrale Rolle der Kernbewegung beim Spin-Zustandstransfer hervorhebt.

Der vierte Teil untersucht zwei cyclometallierte Kobalt(III)-Komplexe, die sich in ihren Alkylsubstituenten unterscheiden ($R = \text{Me}$ und Et). Es wird eine sequentielle Relaxationskaskade vom Singulett-Manifold in langlebige Triplett-MC-Zustände beobachtet, die durch starke vibronische Kopplung und Populationstransfer zwischen singulett MLCT- und MC-Zuständen bestimmt wird. Im ethylsubstituierten Komplex führt eine erhöhte sterische Hinderung zu strukturellen Verzerrungen größerer Amplitude, wodurch die intrasingulettäre vibronische Kopplung verstärkt wird und eine ausgeprägtere Populationsmischung sowie eine langsamere Netto-Relaxation innerhalb des Singulett-Manifolds resultieren, während der gesamte Relaxationspfad zum Triplett-Manifold unverändert bleibt.

Insgesamt etabliert diese Arbeit detaillierte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Ligandendesign, elektronischer Zustandsenergetik und Relaxationsmechanismen angeregter Zustände. Die Ergebnisse liefern grundlegende mechanistische Einblicke in das photophysikalische Verhalten von Übergangsmetallkomplexen der ersten Reihe und tragen zur rationalen Entwicklung photoaktiver Materialien für Photokatalyse und solare Energieumwandlung bei.