

0.	Titelblatt Die Gutachter, Publikationen zur Doktorarbeit	I II, III
1.	Einleitung	1
2.	Synthesen und Charakterisierung	11
2.1	Kenntnisstand	11
2.2	Konventionelle Synthesen von substituierten Bipyridinen	12
2.2.1	Die Grundstufen	14
2.2.2	Eigenschaften von Dipyrindylamin und Dipyrindylketon	17
2.3	Die amphiphilen Liganden	20
2.3.1	Synthese von Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat	20
2.3.2	Synthese von 4'-(Brommethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin	22
2.3.3	Synthese von Octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]-acetat	24
2.3.4	Synthese von N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin	28
2.3.5	Synthese N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamindiessigsäure	30
2.3.6	Synthese von N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carbonamid	31
2.3.7	Synthese von Diestern 30, 31 der Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure	33
2.3.8	Synthese von 3,4-Bis-octadecanoylamino-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamid	34
2.3.9	Synthese von 2,2'-Dipyridin-2-ylmethylenmalonaten	36
2.4	Ruthenium(II)-Komplexe	43
2.4.1	Trisbipyridinruthenium(II)-dichlorid	44
2.5	Die Synthese von Ruthenium(II)-komplexen	45
2.5.1	Bis(bipyridin)dichlororuthenium(II)	46
2.6	Bis(bipyridin)dichloroosmium(II)	47
2.7	Ru(II)-Komplexe der (Dipyridylmethylen)malonate	48
2.7.1	Ru(II)-Komplex 48 des Malonats	48
2.7.2	Os(II)-Komplex 49 des Malonats	48
2.7.3	Grundlagen der H-NMR-Spektroskopie von Bipy-Komplexen	49
2.7.4	Os(II)- und Ru(II)-Chelat im H-NMR-Vergleich	49
2.7.5	Amphiphile Ru(II)-Komplexe	52
2.7.5.1	Ru(II)-Komplex von Ditetradecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]malonat	52
2.7.6	Amphiphile Ru(II)-Komplexe mit funktionalisierten Kettenenden	55
2.7.6.1	Synthese eines Ru(II)-Amphiphils mit polymerisierbaren Methacrylatresten	55
2.7.6.2	Ru(II)-Komplex mit Xanthogenatgruppen	56
2.7.7	Os(II)-Komplexe von Estern der (Dipyridylmethylen)malonsäure	56
2.8	Amphiphile mit langkettigen Bipyridinen	58
2.8.1	Ru(II)-Komplex des Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonats (Typ II)	58
2.8.2	Ru(II)-Komplex des Octadecyl[(4'-methyl-bipyridin-4-ylcarbonyl)amino]acetats	60
2.8.3	Ru(II)-Komplexe der 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäureester	62
2.8.4	Ru(II)-Komplex des N'-(N,N-Dioctadecylaminoethyl)-4-methylbipyridin-amino]acetats	60
2.8.5	Der Ru(II)-Komplex des N'-(N,N-Dioctadecyl-1,2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamids	65
2.8.6	Amphiphiler Palladiumkomplex (Typ VII)	66

2.9	Porphyrine	68
2.9.1	Metalloporphyrine	71
2.9.2	Funktionalisierte Porphyrine	72
3.	Langmuir-Experimente	78
3.1	Meßgrößen: Schub und Fläche	78
3.2	Das Prinzip der P-A-Messung	78
3.3	Isothermen von Bis(bipyridin){dioctadecyl(bipyridin-4,4'-dicarboxylat)}-ruthenium(II) in Abhängigkeit vom Gegenion	79
3.4	Isothermen für Ru(II)-Komplexe mit Liganden von Typ I und Typ II	80
4.	Mesoskopische Micellen von amphiphilen Derivaten des Trisbipyridinruthenium-dihexafluorophosphats	85
4.1	Ziel: Supramolekulare Photochemie	85
4.2	Die mehrschalige Micelle (Multilayered Micelle)	87
4.2.1	Wäßrige Suspension eines Ru(II) komplexierten Dioctadecyl(dipyridylmethylen)malonats	87
4.2.2	Der Einfluß des Gegenions	91
4.2.3	Die Struktur der Membran	93
4.2.4	Micellen von homologen Ru(II)-Amphiphilen mit unterschiedlicher Kettenlänge	93
4.2.5	Das Kurvaturproblem der Micelle	99
4.2.6	Modell zur Schalenbesetzung (Zahlenmodell)	104
4.2.7	Amphiphile Osmium(II)-Komplexe	107
4.2.8	Polymerisation einer Microemulsion	112
4.2.9	Micellen des Ru(II)-Amphiphils mit Dioctadecyl(bipyridin-6-ylmethyl)malonat-Ligand	114
4.2.10	Micellen des Ru(II)-Amphiphils mit Monoctadecyl(4'-methylbipyridin-4-carbamoylacetat-Ligand	116
4.2.11	Micellen des Ru(II)-Amphiphils mit (Dioctadecylaminoethyl)-4-methyl-bipyridin-4'-carboxamid-Ligand	118
4.2.12	Micellen von Ru(II)-Amphiphilen der Bipyridin-3,3'-dicarbonsäureester	120
4.2.13	Micellen des Ru(II)-Amphiphils mit (Dioctadecylaminoethyl)-bipyridin-5'-carboxamid-Ligand	123
4.3	AFM Studie über die Umlagerung von micellaren Membranen auf planaren Oberflächen	125
5.	Photophysikalische Untersuchungen mit der Optischen Spektroskopie	132
5.1	Allgemeines	132
5.2	Das Absorptionsspektrum des Trisbipyridinrutheniumdichlorid	132
5.3	Lumineszenz des Trisbipyridinrutheniumdichlorid	133
5.4	Lumineszenzlöschung	135
5.4.1	Energietransfer	136
5.5	Photosubstitution	139
5.6	Anforderungen an einen Photosensibilisator	140
5.7	Variation der Liganden	140
5.8	Variation des Zentralions (z.B. Os(II) statt Ru(II))	143
5.9	Die Os(II)-Komplexe	146
5.10	Resultate der optischen Messungen	147
5.11	Absorptionsspektren der Dicarboxylatkomplexe	

	von Ru(II)und Os(II)	147
5.12	Lumineszenzspektren	149
5.12.1	Absorptions- des Dioctadecylamphiphils in organischen Lösungsmitteln	149
5.13	Spektroskopie der micellaren Lösungen	151
5.13.1	Lumineszenzlöschung in micellarer Lösung	153
5.13.2	Lumineszenzlöschung in Microemulsion	156
5.14	Lumineszenzlöschung in micellaren Lösungen mit unterschiedlicher Kettenlänge	156
5.15	Energietransfer nach Kuhn	159
5.16	Das Modell der Dioctadecylmicelle 52	162
5.17	Das Single Photon Counting Experiment	163
5.18	Siggels Modell zur Lumineszenzlöschung der Micellen	164
5.19	Der Zusammenhang zwischen Bindungskonstante und Ladung	169
5.20	Schlußfolgerung	170
5.21	Versuche zum Energietransfer	171
5.21.1	Chlorin-e6 als Akzeptor	171
5.21.2	Einlagerungsexperimente	175
5.21.4	Energietransfer zwischen Ru(II)-Micellen und Microsphaeren	178
5.22	Spektroskopische Eigenschaften anderer Ru(II)- Amphiphile	181
5.22.1	Amphiphil mit ortho-substituiertem Bipyridin (Typ II)	181
5.22.2	Amphiphile mit 3,3'-substituierten Bipyridin-Liganden	182
5.22.3	Amphiphil mit N'-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methylbipyridin-4'-carboxamid-Ligand	184
6.	Photovoltaische Versuche	185
6.1	Funktion der Farbstoffzelle von Grätzel	185
6.2	Farbstoffe	186
6.2.1	Grätzel-Zellen mit dem Ru(II)-Komplex der Disäure	187
6.3	Cyclovoltammetrie (CV)	188
7.	Die Palladiumkatalyse für hydrophile Substrate	190
7.1	Katalysatoren für wäßrige Systeme	190
7.2	Ein katalytisches System für die Castro-Stephens-Reaktion im wäßrigen Medium	191
7.3	Amphiphile Palladiumkomplexe	192
7.4	Reduktion der Micellen	192
7.5	Redoxaktivität	199
7.6	Katalytische Testreaktionen	200
8.	Diskussion und Zusammenfassung	203
8.1	Diskussion	203
8.2	Zusammenfassung	205
8.3	Summary	207
9.	Experimenteller Teil	210
9.1	Meßgeräte und Präparationsmethoden	210
9.2	Synthesvorschriften	215
10.	Literatur	259