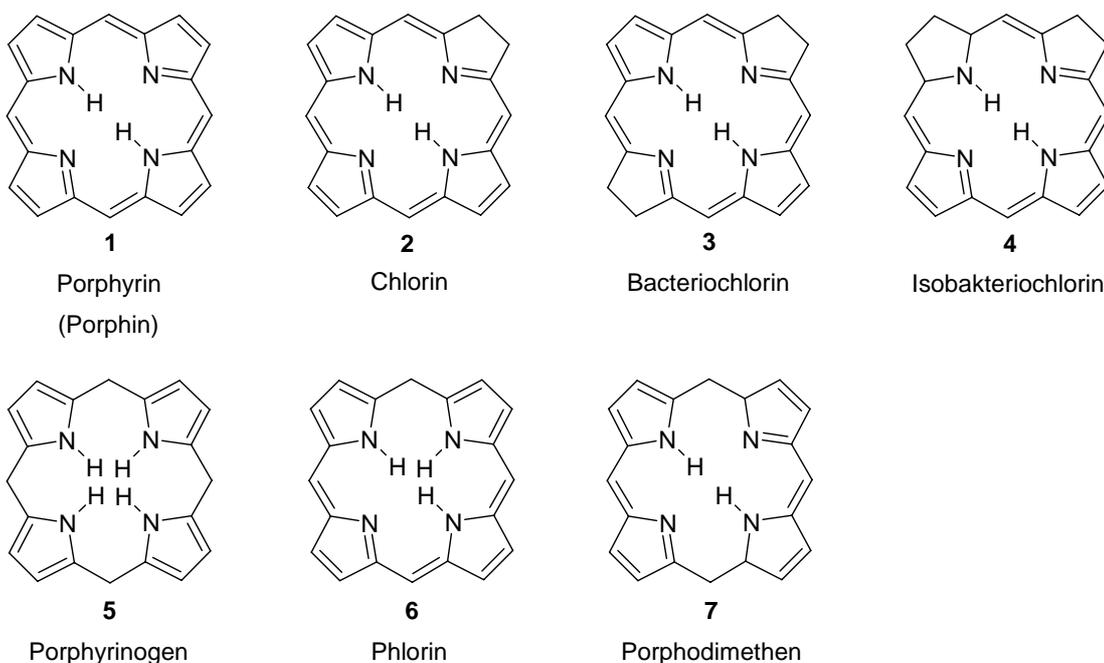


# I Einleitung

## 1 Begriffserklärung und Nomenklatur

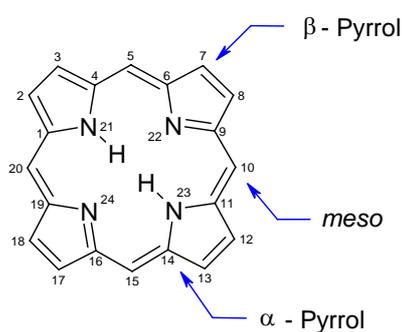
Porphyrine **1** nehmen eine zentrale Rolle im Stoffwechsel der Natur ein. Mit zahlreichen Metallen bilden sie biologisch relevante Komplexe und üben essentielle Funktionen aus, wie z. B. den Sauerstofftransport und die -speicherung im Blut (Hämoglobin, Myoglobin), die Katalyse biochemischer Reaktionen (Cytochrom P<sub>450</sub>, Vitamin B<sub>12</sub>) und den Energie- und Elektronentransfer (Chlorophyll, Cytochrome). Auch in der Technik finden sie eine breite Anwendung, z. B. in der Katalyse, in der nichtlinearen Optik (NLO), in der Analyse und in der Tumormedizin.

Porphyrine **1** (Abb. 1.1) gehören in die Klasse der Tetrapyrrole. Küster postulierte 1912 die makrozyklische Struktur des Porphyrins **1**, die 1929 von Fischer nachgewiesen wurde. Tetrapyrrole bestehen, wie der Name schon sagt, aus vier Pyrroleinheiten, die über Methinbrücken miteinander verbunden sind. Das Grundgerüst enthält 22  $\pi$ -Elektronen, von denen 18 Elektronen für den aromatischen Ring gebraucht werden. Damit erfüllen sie die  $[4n+2]$ -



**Abb. 1.1:** Wichtige Tetrapyrrolklassen.

Hückel-Regel.<sup>1,2</sup> Die vier Stickstoffatome sind zur Chelatisierung vieler Metallionen befähigt. Durch Reduktion kann das Porphyrin zu den entsprechenden Hydroporphyrinen **2** bis **7**, weiteren Vertretern der Tetrapyrrole, umgewandelt werden. Dabei besitzen die Chlorine **2**, die Bacteriochlorine **3** und die Isobacteriochlorine **4** ein konjugiertes System, während die Porphyrinogene **5**, die Phlorine **6** und die Porphodimethene **7** ihren aromatischen Charakter verloren haben.



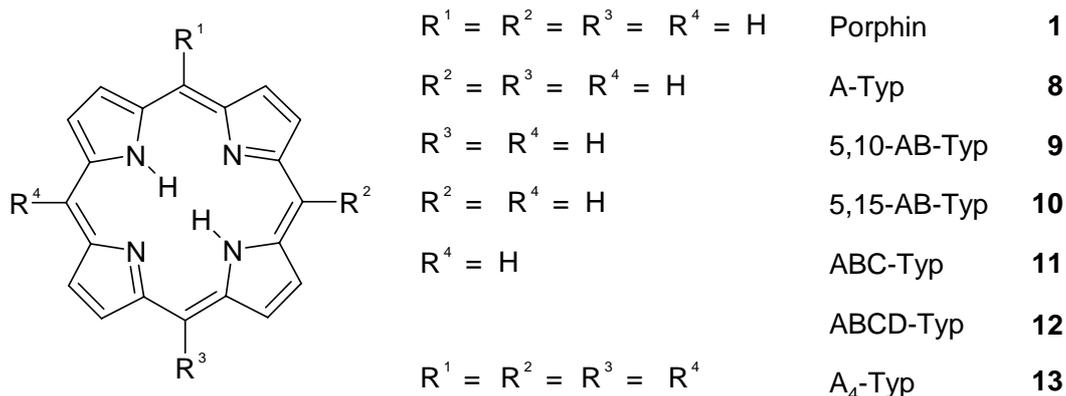
**Abb. 1.2:** IUPAC-Nomenklatur und Bezeichnung der Atome.

Die Nummerierung und Zuordnung der Positionen der Porphyrinsubstituenten folgt den Richtlinien der „*International Applied Chemistry*“ (IUPAC) (Abb. 1.2).<sup>3,4</sup> Die Ringatome werden von 1 bis 24 nummeriert. Die Positionen 5, 10, 15 und 20 werden als *meso*-Positionen ( $C_{meso-H}$ ), die Positionen 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 und 19 als  $\alpha$ -Positionen ( $C_{\alpha-H}$ ) und die Positionen 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 und 18 als  $\beta$ -Positionen ( $C_{\beta-H}$ ) bezeichnet.<sup>5</sup>

## 2 Synthetische Betrachtungen

In den letzten Jahren wurden in der Porphyrinchemie große Fortschritte erzielt. Schon allein das neueste Kompendium, das 20 Bände umfassende *Porphyrin Handbook*, ist ein Indiz dafür.<sup>6,7</sup> Trotz vieler Fortschritte in der Synthese und Funktionalisierung von Porphyrinen<sup>8,9,10</sup> ist bislang wenig über die Chemie des Grundzyklus, des Porphins **1**, oder seiner Derivate mit einer geringen Anzahl an Substituenten bekannt. Die am besten untersuchten Porphyrine sind die leicht zugänglichen 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaalkylporphyrine und die 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine.<sup>11</sup> Die  $\beta$ -substituierten Porphyrine mit 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin (OEP) als bekanntestem Vertreter ähneln dabei den natürlich vorkommenden Tetrapyrrolysystemen. Theoretisch sind sämtliche  $\beta$ -substituierte Porphyrine durch Totalsynthese zugänglich.<sup>12</sup> Allerdings sind diese Mehrschrittsynthesen zu aufwendig für große Mengen oder industrielle Anwendungen. Die Synthese von symmetrischen Verbindungen ist immer an die Darstellung der benötigten 3,4-disubstituierten Pyrrole geknüpft.<sup>12,13</sup> Dabei stellt die Darstellung dieser Pyrrole den limitierenden Faktor dar. So

sind beispielsweise für die Synthese von 3,4-Diethylpyrrol schon allein vier Stufen nötig.<sup>14</sup> Komplizierter wird die Synthese bei unsymmetrisch  $\beta$ -substituierten Porphyrinen. Die Darstellung der Pyrrolvorstufen ist wesentlich aufwendiger.<sup>15</sup> Weitere Probleme treten bei der Kondensation zum Porphyrin auf, da hier Produktgemische entstehen.<sup>12,16</sup> Auch die Verwendung von Dipyromethanderivaten schafft kaum Abhilfe.<sup>12</sup>

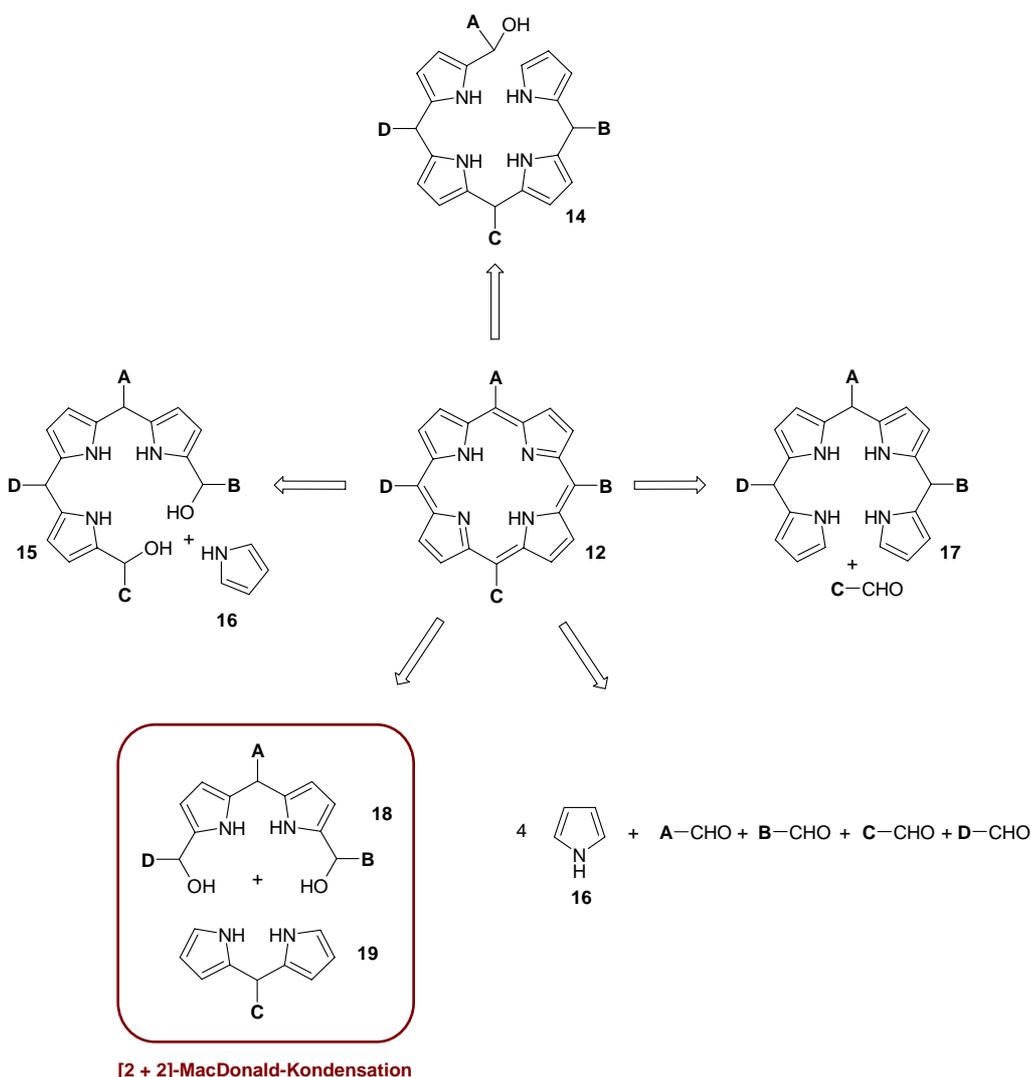


**Abb. 1.3:** Ausgewählte Porphyrintypen.

Tetrasubstituierte Verbindungen gehören in die Gruppe der Porphyrine des so genannten A<sub>4</sub>-Typs **13** (Abb. 1.3),\* dessen bekanntester Vertreter 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP, R = Ph) ist. Die *meso*-substituierten Porphyrine **13** haben zwar keine biologischen Strukturverwandte, haben sich aber als geeignete Modellverbindungen für die Nachahmung biologischer Vorgänge erwiesen. Sie sind durch einfache Kondensation von Aldehyd und Pyrrol **16** leicht und in guten Ausbeuten zugänglich.<sup>8</sup> Die große Verfügbarkeit an Aldehyden ermöglicht es, die verschiedensten Porphyrine ohne großen synthetischen Aufwand herzustellen. Bei Einsatz von funktionalisierten Aldehyden können die Porphyrine für nachfolgende C-C-Knüpfungsreaktionen verwendet werden. Weiterhin sind zahlreiche Methoden für chemische Umwandlungen an den  $\beta$ -Positionen von A<sub>4</sub>-Porphyrinen **13** bekannt.<sup>10</sup>

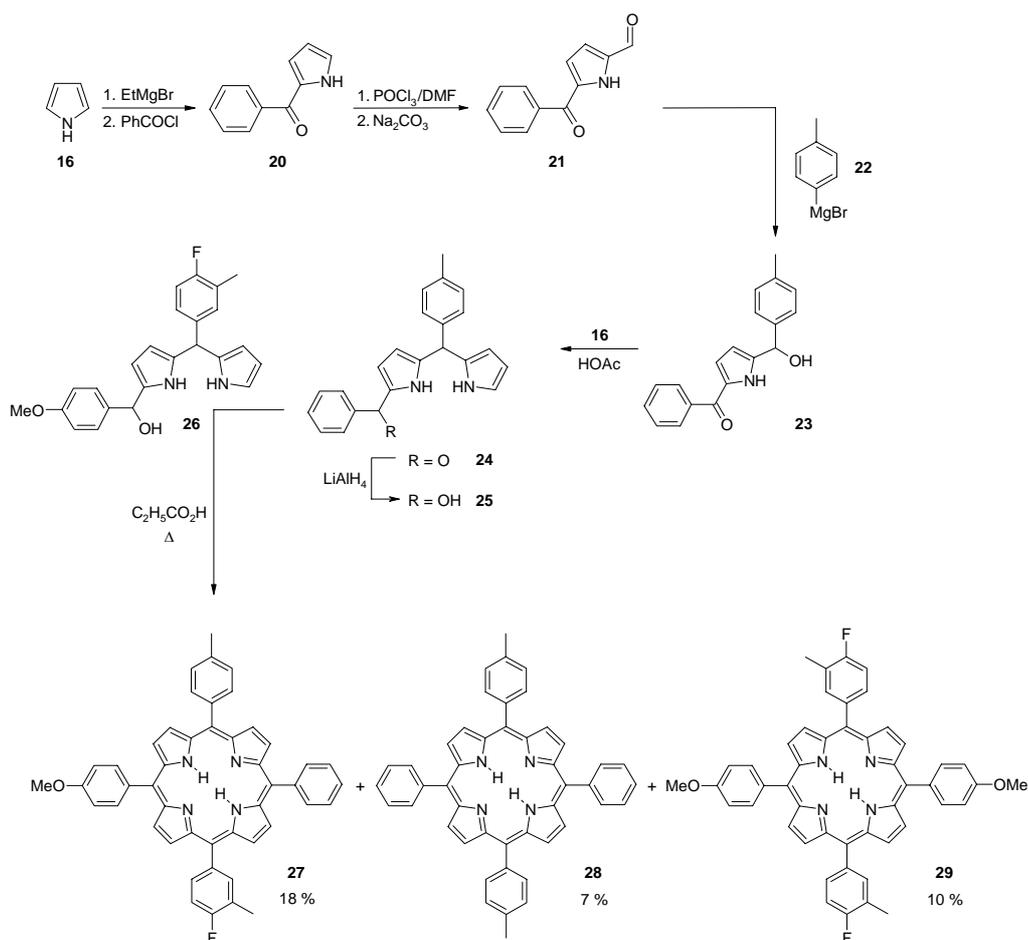
Wesentlich begrenzter ist der Zugang für unsymmetrisch *meso*-substituierte,  $\beta$ -unsubstituierte Porphyrine, z. B. die ABCD-Porphyrine **12**. Retrosynthetisch betrachtet ist die

\* Die "ABCD" Nomenklatur wurde von Lindsey vorgeschlagen<sup>8</sup> und verwendet Großbuchstaben, um den Typ und die Anordnung der einzelnen *meso*-Substituenten zu verdeutlichen.



**Schema 1.1:** Retrosynthese für ABCD-Porphyrine **12**.

Synthese von ABCD-Porphyrinen **12** auf mehreren Wegen möglich (Schema 1.1).<sup>17</sup> Beispielsweise kann man von offenkettigen Tetrapyrrolen, wie z. B. von Hydroxymethylbilanen **14** oder den Bilanen **17** und Aldehyden ausgehen.<sup>13,18</sup> Eine weitere Möglichkeit bietet die [3+1]-Kondensation von Tripyrranen **15** und Pyrrol **16**, eine [2+2]-Kondensation von Dipyrroldicarbinyolen **18** und Dipyrromethanen **19** oder eine gemischte Kondensation von Pyrrol **16** und den Aldehyden.<sup>19,20,21,22</sup> Problematisch, speziell bei den Tri- und Tetrapyrrolen, ist deren Darstellung über Totalsynthesen und ihre Empfindlichkeit gegenüber Licht, Säuren und Feuchtigkeit.<sup>13,18,23,24,25,26</sup> Während nachfolgenden Kondensationen muss die Unversehrtheit der Substanzen gewährleistet sein, was sich

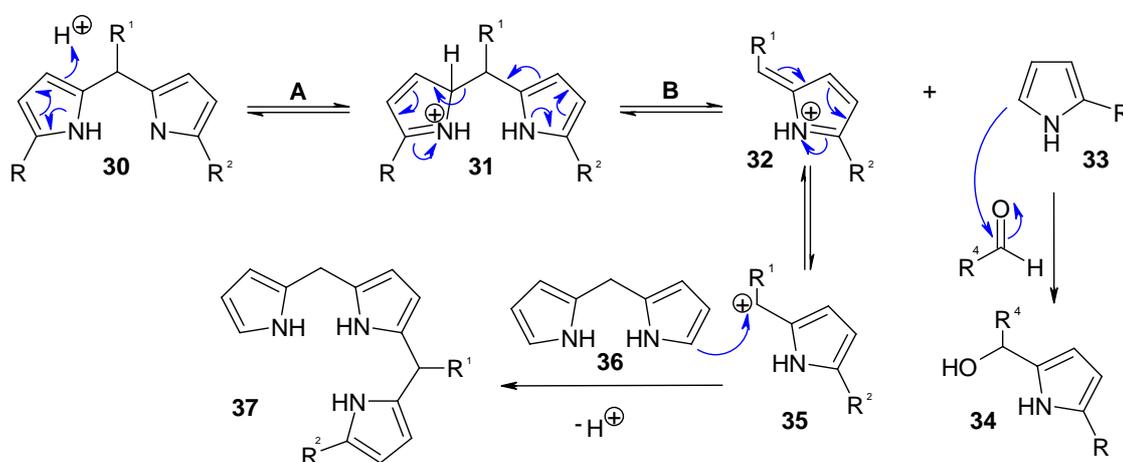


**Schema 1.2:** Darstellung eines ABCD-Porphyrins **27**.

beispielsweise für Bilane aufgrund ihrer Säureempfindlichkeit als schwierig erweist. Dies resultiert in einer Umordnung der Pyrroleinheiten und entsprechenden Bildung von Produktgemischen. Weiterhin waren fast alle in der Literatur vorgestellten Verbindungen  $\beta$ -substituiert.<sup>27</sup> Die gemischte Kondensation von Pyrrol **16** und vier verschiedenen Aldehyden ist nicht zweckdienlich aufgrund der enormen Zahl möglicher Produkte, verbunden mit einer stark reduzierten Ausbeute für das einzelne Porphyrin und nicht zu lösender Chromatographieprobleme. Außerdem ist bei dieser Methode eine Kontrolle der Regioselektivität unmöglich. Totalsynthesen für ABCD-Porphyrine **12** existieren bislang nur nach der [2+2]-MacDonald-Route für spezielle Substitutionstypen.<sup>17,28,29,30,31</sup> Allen Synthesen ist die Darstellung von Monoacyldipyrromethanen **24**<sup>28</sup> bzw. Diacyldipyrromethanen gemein,<sup>17</sup> gefolgt von deren Reduktion zu dem entsprechenden Carbinol **25** mit

LiAlH<sub>4</sub> oder NaBH<sub>4</sub> und anschließender [2+2]-Kondensation mit Carbinolen. **26** (Schema 1.2) oder Dipyrromethanen **19**.<sup>28</sup>

Ein Problem dieser Sequenz ist die Intoleranz gewisser Reduktionsmittel gegenüber funktionellen Gruppen, wie z. B. Nitrilen, Nitro- oder Estergruppen.<sup>28</sup> Des Weiteren entstehen auch hier im letzten Schritt aufgrund von säurebedingter Umordnung der Substituenten an den *meso*-Positionen (Scrambling)<sup>17,32,33</sup> während der Synthese Produktgemische, was den praktischen Nutzen dieser Reaktionen weiter senkt (Schema 1.3).



**Schema 1.3:** Scrambling: **A** = Acidolyse, **B** = Rekombination.

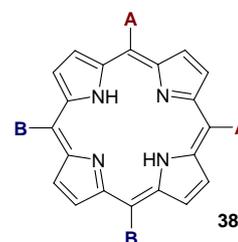
Wie schon erwähnt, gibt es für die  $\beta$ -Funktionalisierung von *meso*-substituierten Porphyrinen zahlreiche Beispiele, wodurch unsymmetrische Verbindungen allmählich in greifbare Nähe rücken. Es gibt einen dringenden Bedarf an solchen unsymmetrisch substituierten Porphyrinen, beispielsweise für die Verwendung in der Katalyse, in optischen Anwendungen oder biomimetischen und biologischen Studien. Vorbilder hierfür findet man mannigfaltig in der Natur (Häm, Cyt c). Hier realisieren Enzyme die Bildung hochkomplexer Verbindungen. Vom Synthesechemiker angewendete Methoden für die Darstellung unsymmetrischer Porphyrine umfassen übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen<sup>34</sup> oder organometallische Substitutionen<sup>35,36,37,38,39,40,41</sup> für die Modifizierung der *meso*-Position und erfordern die schrittweise regioselektive Einführung<sup>21</sup> von einzelnen

*meso*-Substituenten, z. B. durch die Reaktionssequenz A- **8** → AB- **9** oder **10** → ABC- **11** → ABCD-Porphyrin **12**.

Allerdings bleiben weiterhin einige Fragen auf dem Gebiet der Synthesechemie der Porphyrine ungeklärt. Die signifikanteste betrifft das Gebiet der *meso*-substituierten  $\beta$ -unsubstituierten Porphyrine mit geringer Symmetrie, das heißt mit weniger Substituenten als beispielsweise in TPP. Während Porphyrine des A<sub>4</sub>-Typs **13** schon sehr lange bekannt sind, ähnlich auch 5,15-substituierte Porphyrine des A<sub>2</sub>-Typs **53**,<sup>42</sup> wird die Verwendung von Porphyrinen des A<sub>3</sub>-Typs, 5,15-A<sub>2</sub>B-Typs,<sup>43,44,45</sup> 5,15-AB-Typs **10**<sup>42</sup> oder des 5,10-A<sub>2</sub>-Typs **38**<sup>46,47,48,49,50</sup> nur selten beschrieben. Porphyrine des A- **8** oder 5,10-AB-Typs **9** sind fast gänzlich unbekannt. In den meisten Fällen wurden die Porphyrine durch gemischte Kondensationen, im Zusammenhang mit aufwendigen Reinigungen und daraus resultierenden geringen Ausbeuten, synthetisiert. All dies erklärt den dringenden Bedarf an einer einfachen, effizienten Synthese von mono-*meso*-substituierten Porphyrinen **8**, um zu unsymmetrischen ABCD-Porphyrinen **12** zu gelangen. Schon in früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine *meso*-Substitution mit Organolithiumverbindungen eine einfache Methode für die Einführung weiterer Reste darstellt.<sup>36</sup> Dadurch lässt sich eine gezielte Synthese von Porphyrinen des ABCD-Typs **12** erstmals verwirklichen.

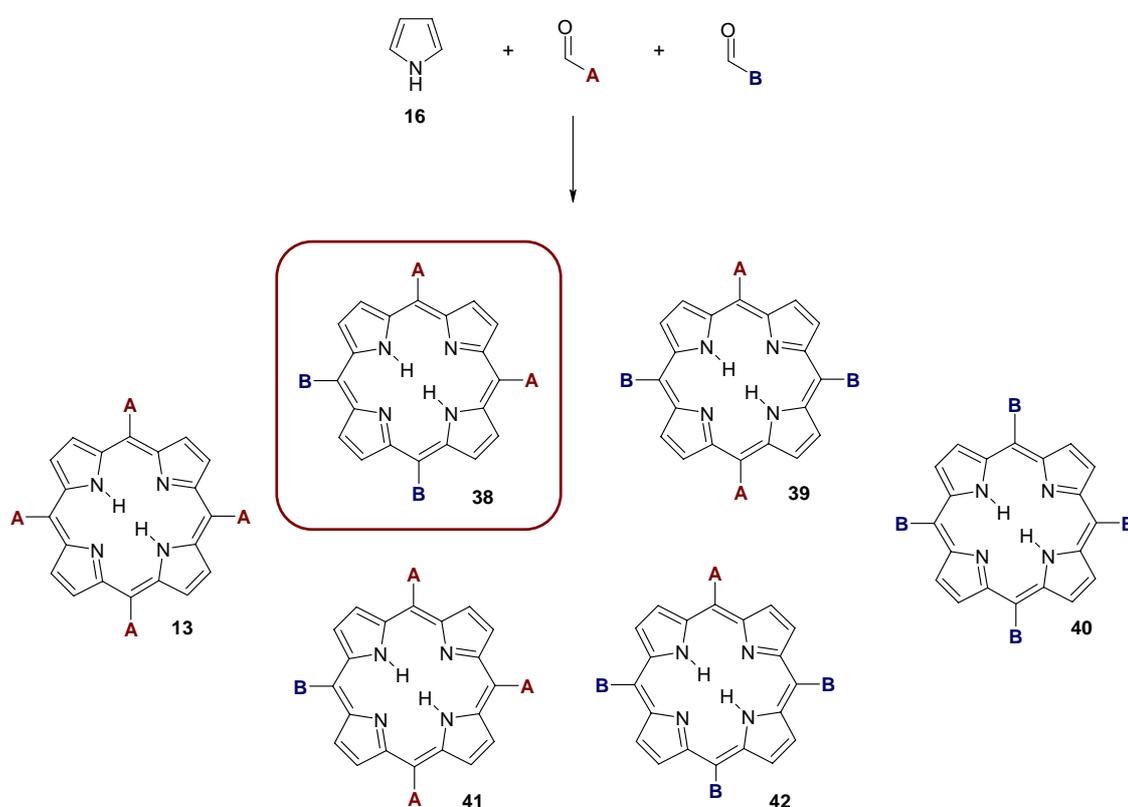
Nicht nur die freien Basen der A- bis ABCD-Serie sondern auch ihre Metallkomplexe stellen interessante Verbindungen dar. In Abhängigkeit vom Zentralion, welches oft in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann, und den gebundenen Liganden lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalloporphyrine für gezielte Anwendungen maßschneidern.

Weiterhin wurde das Gebiet der 5,10-A<sub>2</sub>-15,20-B<sub>2</sub>-Porphyrine **38** bislang kaum untersucht (Abb. 1.4). Auch hier gibt es bislang keine Synthesemethode, die auf variable Substituenten angewendet werden kann. Bislang veröffentlichte Darstellungen sind Totalsynthesen mit Tripyrranen und Pyrroldicarbinolen<sup>51</sup> oder gemischte Kondensationen von Pyrrol **16** und zwei



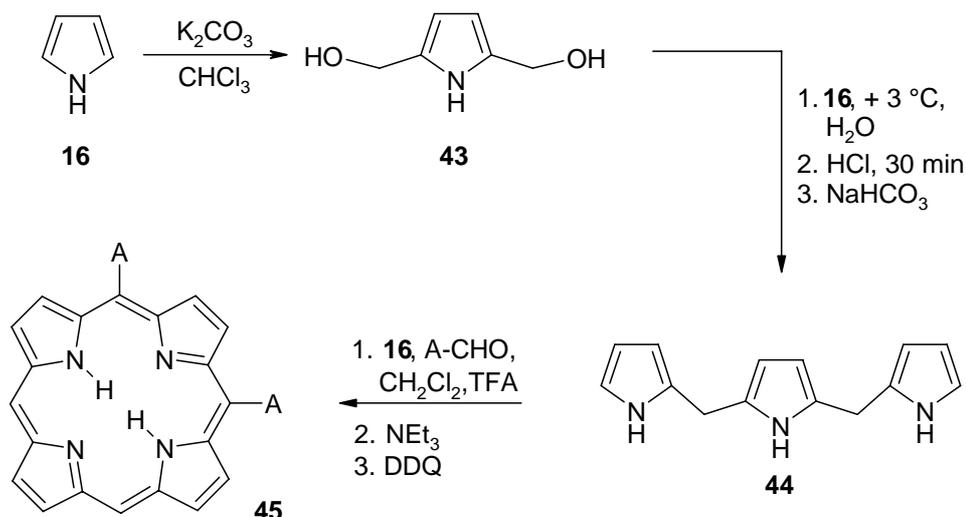
**Abb 1.4:** 5,10-A<sub>2</sub>-15,20-B<sub>2</sub>-Porphyrin **38**.

Aldehyden<sup>52,53</sup> bzw. einem verbrückten Di- und einem weiteren Aldehyd.<sup>54</sup> Die gemischte Kondensation ist zwar eine „Ein-Topf“-Reaktion, aber es entstehen statistisch bedingt Gemische aus sechs Porphyrinen, welche die Ausbeute des einzelnen Porphyrins stark reduziert (Schema 1.4). Weiterhin ist die Chromatographie schwierig. Lindsey et al. veröffentlichten 2000 die Synthese von drei Porphyrinen **38** durch eine [2+2]-Kondensation von 5-substituierten Dipyrromethanen und Diacyldipyrromethanen.<sup>29</sup> Weiterhin war die Isolierung eines der beschriebenen Porphyrinen nicht möglich. Ausserdem wurden nur arylsubstituierte Porphyrine dargestellt.



**Schema 1.4:** Gemischte Kondensation von Pyrrol **16** und den Aldehyden.

Eine rationale, vielseitig anwendbare Synthese für Porphyrine des 5,10-A<sub>2</sub>-Typs **45**, quasi die Vorstufe der Porphyrine **38** glückte 2003 durch die [3+1]-Kondensation von Tripyrran **44**, Pyrrol **16** und dem entsprechenden Aldehyd (Schema 1.5).<sup>49</sup> In der Literatur wurden zuvor nur vereinzelte Beispiele für Porphyrine des 5,10-A<sub>2</sub>-Typs **45** ohne weitere Substituenten in der β-Position beschrieben.<sup>47,48</sup> Durch anschließende Einführung weiterer



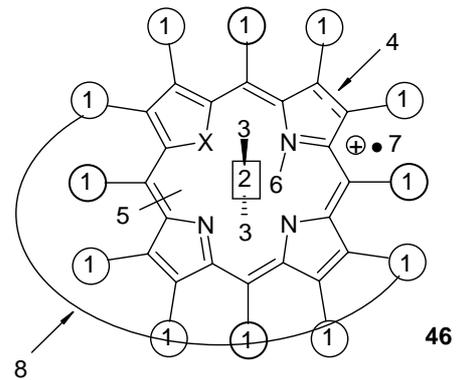
**Schema 1.5:** Darstellung von A<sub>2</sub>-Porphyrinen **45** durch [3 + 1]-Kondensation.

Reste kann man zu Porphyrinen des 5,10-A<sub>2</sub>-15,20-B<sub>2</sub>-Typs **38** oder des 5,10-A<sub>2</sub>-15-B-20-C-Typs gelangen. Die Substitution kann dabei wiederum durch Kupplungsreaktionen<sup>34</sup> oder nukleophile aromatische Substitution mit Organolithiumverbindungen<sup>35</sup> erfolgen. Eine geeignete Wahl der Substituenten eröffnet den Zugang zu einer neuen Art der sogenannten *push-pull*-Porphyrine, Verbindungen mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen. Bislang bekannte Verbindungen basieren hauptsächlich auf Derivaten von 5,15-Diphenylporphyrin **60**.<sup>55,56,57</sup>

*Push-pull*-Porphyrine bieten aufgrund ihres großen polarisierbaren  $\pi$ -Elektronen-Systems und daraus resultierenden nichtlinearen optischen Eigenschaften eine große Anwendungsvielfalt für die optische Kommunikation, Datenspeicherung oder Signalprozessierung.<sup>58,59</sup>

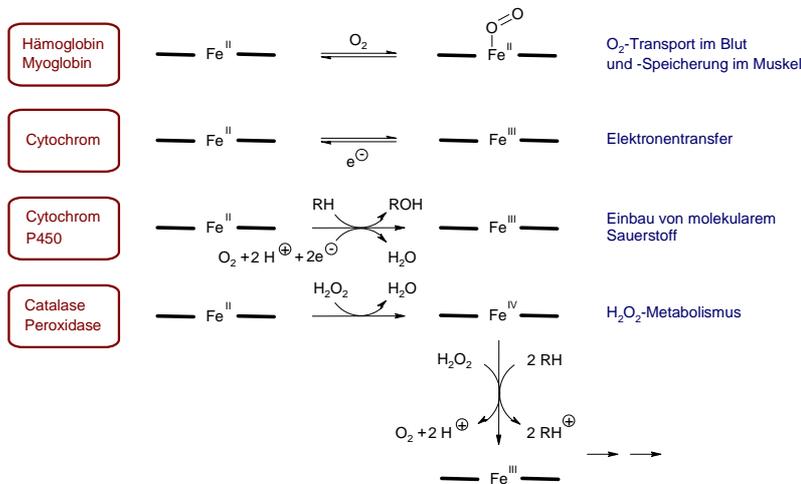
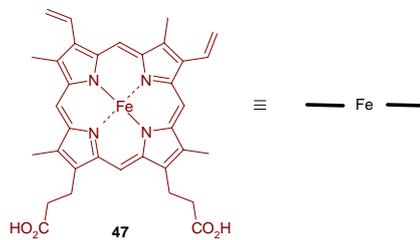
Ein anderes Gebiet der Porphyrinchemie umfasst die hochsubstituierten, also dodekasubstituierten Verbindungen **46**.<sup>60,61</sup> Sie sind formal gesehen eine Mischung aus tetra-*meso*- und okta- $\beta$ -substituierten Porphyrinen und besonders interessant, da bei ihnen die meisten Möglichkeiten zur Feineinstellung physikalischer und chemischer Eigenschaften möglich sind (Abb. 1.5). Die Änderung des Makrozyklus und der Kernkonformation kann folgendermaßen variiert werden: (1) Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen in die *meso*- und  $\beta$ -Positionen, (2) Metallierung, (3) Axialliganden, (4) Grad der Reduktion, (5) Unter-

brechung des aromatischen Systems, (6) *N*-Alkylierung, -arylierung oder Protonierung, (7) Bildung eines Kationradikals und (8) Verbrückung der *meso*- oder  $\beta$ -Positionen. Ihre Darstellung geht von den 3,4-disubstituierten Pyrrolen<sup>62</sup> oder den substituierten Dipyrromethanen<sup>63</sup> und den entsprechenden Aldehyden für die *meso*-Substitution aus.



**Schema 1.5:** Möglichkeiten zur Beeinflussung des Makrozyklus und der Kernkonformation.

Die biologische Relevanz dieser Porphyrine ist unbestritten. Beispiele hierfür sind Eisenporphyrine in verschiedenen Enzymen. Diese sind in der Lage, eine Vielzahl an Reaktionen zu katalysieren. Exemplarisch wird dies am Beispiel des Häm **47** gezeigt, welches sich als Cofaktor in vielen Systemen wiederfindet (Abb. 1.6). Zum Beispiel bewerkstelligt es in



**Abb. 1.6:** Häm-katalysierte Reaktionen.

Hämoglobin den Sauerstofftransport oder in Myoglobin dessen Speicherung. Weiterhin kommt es auch in Cytochromen, Katalasen und Peroxidasen vor. Ein wichtiger Faktor für alle biologischen Systeme ist das enge Zusammenspiel zwischen den gebundenen Cofaktoren und dem Apoprotein. In vielen Fällen zeigen die isolierten Pigmente ganz andere physikochemische Eigenschaften als der Gesamtkomplex. Zu den Interaktionen zwischen Pigment und Protein gehören die Funktionen des Proteins als Medium, als Gerüst für die räumliche Umgebung des Cofaktors, die Vermittlung der biologischen Wechselwirkungen mit anderen Komponenten des supramolekularen Systems und das Verhalten als mehrzähliger Ligand mit großem Einfluss auf Konformation und Konfiguration des Cofaktors.<sup>64</sup> Dies erklärt den dringenden Bedarf an hochsubstituierten Porphyrinsystemen mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften.



**Abb. 1.7:** Dendrimerstruktur.

Zu diesen Porphyrinen zählen auch Verbindungen mit dendritischen Substituenten.<sup>65</sup> Dendrimere sind Verbindungen mit baumartigen Verästelungen, wobei diese aus repetitiven Einheiten bestehen (Abb. 1.7).<sup>66</sup> Sie besitzen ganz charakteristische Eigenschaften. Sie haben ein einheitliches, einstellbares Molekulargewicht, eine voraussagbare dreidimensionale Struktur, einen Kern-Oberflächen-Gradienten der Zweige und eine kontrollierbare Löslichkeit durch Funktionalisierung der Oberfläche.<sup>64</sup> Porphyrine mit dendritischen Zweigen besitzen ein großes Potential für die Anwendung als Oxidationskatalysatoren,<sup>67,68</sup> Modelle für den Elektronentransfer<sup>69</sup> oder für die Simulation biologischer Funktionen (Häm, Cyt c).<sup>70,71</sup> Sie sind exzellente Beispiele für das Studium physikalischer Eigenschaften wie Redoxpotentiale oder Absorptionsverhalten. Weitere Entwicklungen und Optimierungen von vorhandenen Anwendungen erfordern die Synthese neuer Arten dendritischer Porphyrine mit maßgeschneiderten physikochemischen Eigenschaften. Der elementare Zugang, um die Eigenschaften der Chromophore zu verändern, ist die Feinabstimmung der (foto)physikalischen Eigenschaften durch konformelle Verbiegung des Makrozyklus. Bislang gab es

---

keine Bemühungen um eine einfache Synthese für hochsubstituierte dendritische Porphyrine, die das Potential besitzen, die Prinzipien der *shape-selective* Katalyse und Optimierung von katalytischen Eigenschaften durch Stabilisierung der hochvalenten Oxidationszustände zu verändern.

### 3 Literatur

- <sup>1</sup> E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204–286.
- <sup>2</sup> M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 177–180.
- <sup>3</sup> H. B. F. Dixon, A. Cornish-Bowden, C. Liebecq, K. L. Loening, G. P. Moss, J. Reedijk, S. F. Velick, P. Venetianer, J. F. G. Vliegthart, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 779–832.
- <sup>4</sup> G. P. Moss, *Eur. J. Biochem.* **1988**, 178, 277–328.
- <sup>5</sup> M. O. Senge in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, p. 241.
- <sup>6</sup> *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1–10, 2000.
- <sup>7</sup> *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 11–20, 2004.
- <sup>8</sup> J. S. Lindsey in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, pp. 45–118.
- <sup>9</sup> M. G. H. Vicente in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, pp. 149–199.
- <sup>10</sup> L. Jaquinod in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, pp. 201–237.
- <sup>11</sup> M. O. Senge, J. Richter, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, in press.
- <sup>12</sup> K. Smith in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, pp. 1–43.
- <sup>13</sup> J. B. Paine, III in *The Porphyrins*; D. Dolphin, Ed.; Academic Press, New York, Vol. 1, pp. 101–234.
- <sup>14</sup> J. L. Sessler, A. Mozaffari, M. R. Johnson, *Org. Syntheses* **1992**, 70, 68–77.
- <sup>15</sup> J. B. Paine, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5598–5604.
- <sup>16</sup> L. Cheng, J. Ma, *Org. Prep. Proc. Int.* **1995**, 27, 224–228.

- 
- <sup>17</sup> C. H. Lee, F. Li, K. Iwamoto, J. Dadok, A. A. Bothner-By, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11645–11672.
- <sup>18</sup> K. Smith in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, pp. 119–148.
- <sup>19</sup> P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010–2011.
- <sup>20</sup> G. R. Geier, III, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 677–686.
- <sup>21</sup> G. R. Geier, III, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 687–700.
- <sup>22</sup> G. R. Geier, III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 701–711.
- <sup>23</sup> C. Buchler, D. Seidel, V. Lynch, V. Král, J. L. Sessler, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3103–3106.
- <sup>24</sup> A. H. Jackson, G. W. Kenner, G. S. Sach, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2045–2059.
- <sup>25</sup> D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2601–2605.
- <sup>26</sup> D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2605–2609.
- <sup>27</sup> L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 998–1003.
- <sup>28</sup> D. M. Wallace, S. H. Leung, M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7245–7257.
- <sup>29</sup> P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323–7344.
- <sup>30</sup> R. S. Loewe, K. Tomizaki, W. J. Youngblood, Z. Bo, J. S. Lindsey, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3438–3451.
- <sup>31</sup> K. Muthukumar, R. S. Loewe, A. Ambroise, S. Tamaru, Q. Li, G. Mathur, D. F. Bocian, V. Misra, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1444–1452.
- <sup>32</sup> B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864–2872.
- <sup>33</sup> S. Shanmugathan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1025–1046.
- <sup>34</sup> W. M. Sharman, J. E. van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441–453.
- <sup>35</sup> W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156–1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1107–1109.
- <sup>36</sup> M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165–4168.
- <sup>37</sup> X. Feng, M. O. Senge, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 587–590.
- <sup>38</sup> M. O. Senge, W. W. Kalisch, I. Bischoff, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721–2738.
- <sup>39</sup> X. Feng, I. Bischoff, M. O. Senge, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8693–8700.

- 
- 40 M. O. Senge, I. Bischoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735–1751.
- 41 M. O. Senge, I. Bischoff, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1647–1650.
- 42 A. Treibs, N. Häberle, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 183–207.
- 43 X. Feng, M. O. Senge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1030–1018.
- 44 M. O. Senge, X. Feng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615–3621.
- 45 G. DiMugno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *52*, 5983–5993.
- 46 J. E. Drach, F. R. Longo, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282–3284.
- 47 K.-i. Sugiura, Y. Fujimoto, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **2000**, 1105–1106.
- 48 R. P. Briñas, C. Brückner, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4375–4381.
- 49 S. Hatscher, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 157–160.
- 50 A. Kato, K.-i. Sugiura, H. Miyasaka, H. Tanaka, T. Kawai, M. Sugimoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 578–579.
- 51 P.-Y. Heo, K. Shin, C.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *37*, 197–200.
- 52 V. Thanabal, V. Krishnan, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3606–3613.
- 53 V. Sol, J. C. Blais, V. Carré, R. Granet, M. Guilloton, M. Spiro, P. Krausz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4431–4444.
- 54 K. C. Hwang, D. Mauzerall, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *59*, 145–151.
- 55 K. S. Suslick, C.-T. Chen, G. R. Meredith, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6928–6930.
- 56 S. Priyadarshy, M. J. Therien, D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1504–1510.
- 57 M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpapel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7143–7150.
- 58 *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*; P. N. Prasad, D. J. Williams, Eds.; Wiley, New York, 1991.
- 59 *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; H. S. Nalwa, S. Miyata, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- 60 M. O. Senge in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 1, 2000, pp. 239–347.
- 61 M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *16*, 3–36.

- 
- <sup>62</sup> J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettez, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- <sup>63</sup> S. Banfi, A. Manfredi, G. Pozzi, S. Quici, A. Trebicka, *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, *126*, 179–185.
- <sup>64</sup> R. Huber, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *187*, 283–305.
- <sup>65</sup> T. Aida, D.-L. Jiang in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 2, 2000, pp. 369–384.
- <sup>66</sup> <http://www.almaden.ibm.com/st/chemistry/ps/dendrimers>.
- <sup>67</sup> P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711.
- <sup>68</sup> P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 109–116.
- <sup>69</sup> P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821–1824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1739–1742.
- <sup>70</sup> P. Weyermann, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, M. Gross, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3400–3404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3215–3219.
- <sup>71</sup> D.-L. Jiang, T. A. Aida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1523–1524.