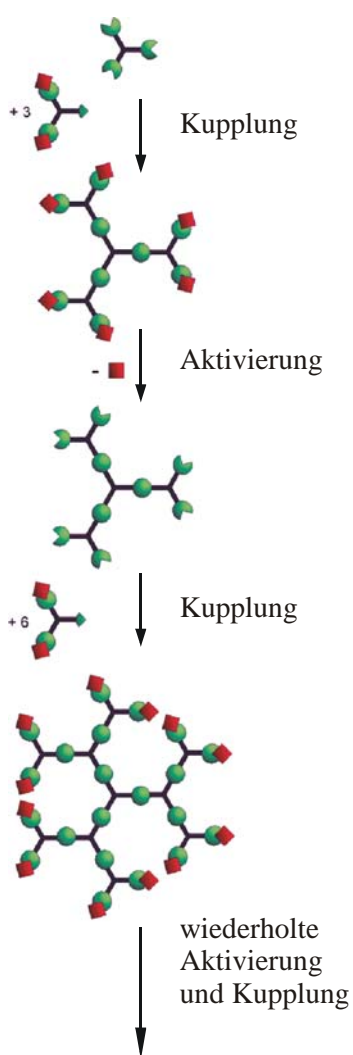


V Dendritische Porphyrine

1 Einführung

Der Begriff Dendrimer kommt aus dem Griechischen und setzt sich aus den Wörtern *dendros* für Baum und *meros* für Teil zusammen. Sie sind nanoskopische Polymere mit einer definierten symmetrischen fraktalen dreidimensionalen Struktur.^{1,2} Die erste Ver-



Schema 5.1: Divergender Ansatz.⁶

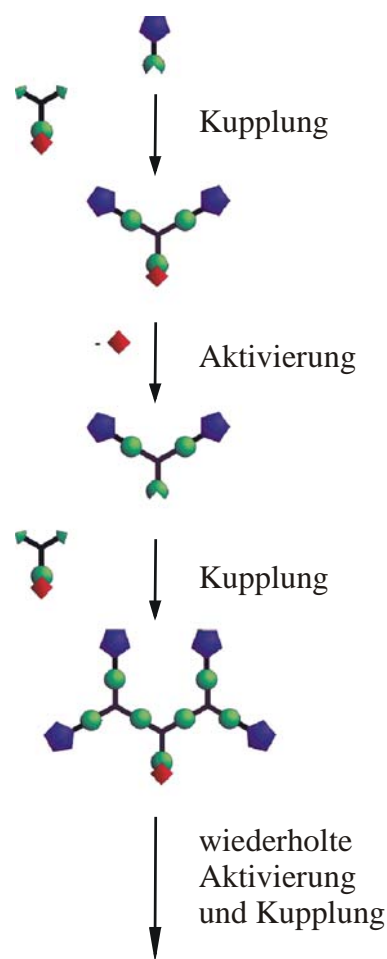
öffentlichung zu diesen Verbindungen, damals noch Kaskaden-Moleküle genannt, erschien 1978 von Vögtle und Mitarbeitern.³ Für die Darstellung von Dendrimeren gibt es zwei Ansätze, den konvergenten und divergenten Weg. Beide beinhalten die Wiederholung von Kupplungs- und Aktivierungsschritten, um so Ast für Ast aufzubauen. Die divergente Methode wurde unabhängig voneinander von Newkome und Tomalia entwickelt (Schema 5.1).^{4,5,6} Dabei wächst das Dendrimer schrittweise, ausgehend von einem zentralen Kern, einbeziehend, dass vielzählige Reaktionen an einem einzigen Molekül ausgeführt werden müssen. Deshalb muss jede Reaktion sehr selektiv sein, um die Unversehrtheit des Zielmoleküls zu sichern. Trotzdem kann aufgrund unvollständiger Veretherung eine gewisse Anzahl an Defekten (gerade bei höheren Generationen) nicht vermieden werden, so dass speziell die chromatographische Trennung der Produkte den größten Anspruch erfordert.

Den Weg für die konvergente Methode bereiteten Fréchet,⁷ gefolgt von Miller und Neenan (Schema 5.2)^{6,8}. Sie erscheint vielseitiger, da hier viele Reaktionen an z. T. exotischen Kernen vermieden werden und man so zu einheitlicheren Produkten kommt.² Die Vielzahl

der Reaktionen an einem Molekül, wie sie beim divergenten Ansatz vorkommt, konnte gelöst werden, indem man an der Peripherie beginnt und am Kern endet. Auf diese Weise ist eine konstant geringe Anzahl an Reaktionsstellen garantiert, was weniger Nebenreaktionen bei jeder Sequenz bedeutet. Direkte Methoden, die die Anknüpfung des dendritischen Teils an den Kern erst im letzten Syntheseschritt beinhalten, erleichtern die Chromatographie enorm, da sich Edukt und Produkt stark in ihrem Retentionsverhalten unterscheiden. Nachteile dieses Weges sind die oft niedrigen Ausbeuten. Aufgrund ihrer einzigartigen Struktur und daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften sind Dendrimere attraktive Substanzen für eine Vielzahl von Anwendungen, wie z. B. als unimolekulare Container,⁹ Katalysatoren,¹⁰ als Lichtfänger¹¹ oder in der medizinischen Chemie.^{12,13}

Auch Porphyrine und Phthalocyanine wurden hinsichtlich ihrer interessanten elektrischen, optischen und katalytischen Eigenschaften ausführlich als Dendrimerkerne untersucht.^{14,15}

Inoue und Mitarbeiter berichteten 1993 von der ersten konvergenten Synthese eines Porphyrins mit Polyaryletherverzweigungen.¹⁶ Eine andere Möglichkeit ist die DCC-Kupplung von Polyesterdendronen an Metalloporphyrine.¹⁷ Später verglich Fréchet diesen Weg mit der Lindsey-Kondensation¹⁸ über Pyrrol **16** und den dendritischen Aldehyd.¹⁹ Die klassische Williamson Veretherung von [5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-dihydroxyphenyl)porphyrinato]zink(II) lieferte die gewünschten Produkte, wobei mit zunehmender Verzweigung das Dendron in höherem Überschuss eingesetzt werden muss, um eine unvollständige Veretherung und die daraus resultierende Problematik der Trennung des Produktgemischs zu vermeiden. Weiterhin ist die



Schema 5.2: Konvergenter Ansatz.⁶

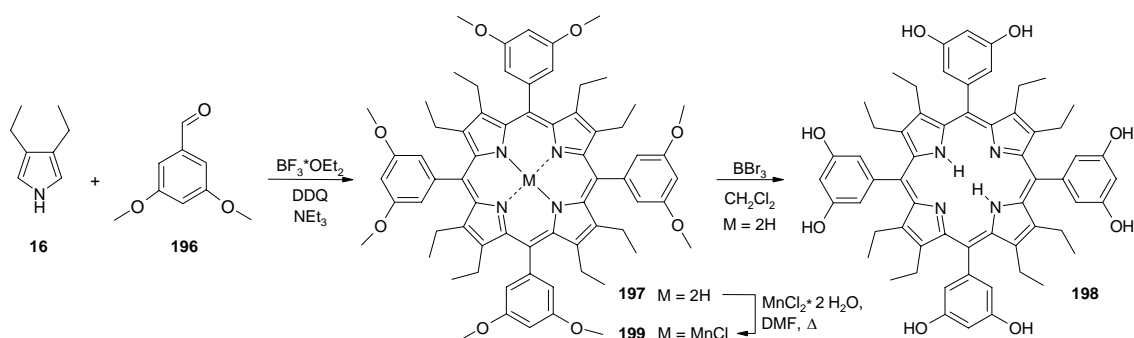
Temperatur der Veretherung entscheidend. Die Reaktion erfolgte in Aceton bei 60 °C, höhere Temperaturen rufen vermehrte C-Alkylierung des Phenylrings, der an das Porphyrin gebunden ist, in der *ortho*-Position hervor,²⁰ Temperaturen unter 60 °C lassen die Reaktionszeit rapide ansteigen. Der alternative Lindsey-Ansatz und anschließende Metallierung lieferte das gleiche Produkt. Die Chromatographie ist weniger aufwendig, jedoch sind die Ausbeuten geringer.

Porphyrine sind aufgrund ihrer Größe und Möglichkeit der Wirt-Gast-Wechselwirkung attraktive Kerne für ein breites Spektrum an Anwendungen, z. B. als fotoschaltbare Systeme,^{21,22} supramolekulare Redoxsensoren für anorganische Anionen,²³ für den Elektronentransfer,²⁴ als Therapeutika in der BNCT²⁵ oder in der Gentherapie.²⁶ Weiterhin dienen sie als Modelle für globuläre Hämproteine,^{27,28,29,30} dienen der Untersuchung des Bindungsverhaltens von Sauerstoff und Kohlenmonoxid³¹ oder werden in der Katalyse eingesetzt.^{32,33} So untersuchten z. B. Suslick et al. dendritische Manganoporphyrine auf ihre regioselektive Oxidationsfähigkeit, wie die Epoxidierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei bemerkenswerte Größen- und Morphologieeffekte des dendritischen Systems für die Oxygenierung von zwei Substraten unterschiedlich sterischen Anspruchs beobachtet wurden.^{17,34}

2 Ergebnisse

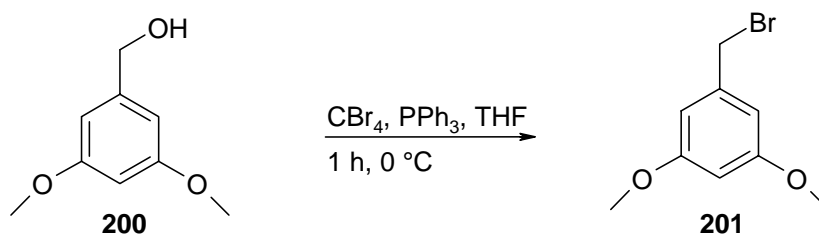
Obwohl einige dendritische Porphyrine^{16,31} mit bis zu vier Substituenten (entweder Aryl- oder Ethergruppen) in der *meso*-Position existieren, gibt es nur wenige Systeme mit höherem Substitutionsgrad.³⁵ Vinogradov und Mitarbeiter publizierten die Synthese eines dodekasubstituierten Porphyrins der 1. Generation mit Polyesteramideinheiten, hergestellt durch einen konvergenten Ansatz.

In der vorliegenden Arbeit konnte eine allgemein anwendbare Synthese von dodekasubstituierten Porphyrinen mit steigendem Deformationsgrad realisiert werden. Diese Porphyrine enthalten einen β -alkylierten Porphyrinkern mit 3,5-Bis-(3,5-dimethoxybenzyloxy)phenylzweigen in den *meso*-Positionen. Ein möglicher Zugang zu diesen Zielmolekülen stellt die im vorigen Kapitel vorgestellte divergente Synthese dar. Dafür wird zunächst das



Schema 5.3: Darstellung, Metallierung und Entschützen des Porphyrins **197**.

Porphyrin der so genannten 0. Generation **197** hergestellt (Schema 5.3). Das verwendete 3,4-Diethylpyrrol **195** wurde nach Sessler et al. durch Decarboxylierung von Ethyl-3,4-diethyl-pyrrol-2-carboxylat erhalten.³⁶ Anschließend folgte die BF_3 -katalysierte Kondensation des Pyrrols **195** mit 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **196**. Das Porphyrin **197** konnte in einer Ausbeute von 33 % erhalten werden. Für die Williamson Veretherung muss das Porphyrin **197** zunächst mit BBr_3 entschützt werden.³⁷ Für ein vollständiges Entschützen ist ein geringer Überschuss an BBr_3 notwendig. Das Porphyrin **198** wurde in einer Ausbeute von 68 % erhalten. Die zweite Komponente für die Darstellung der 1. Generation ist 3,5-Dimethoxybenzylbromid **201** (Schema 5.4). Die Darstellung erfolgte

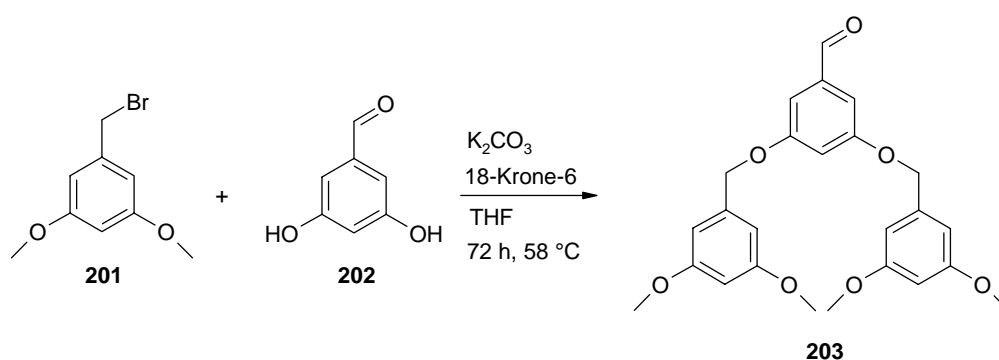


Schema 5.4: Darstellung des Bromids **201**.

zunächst nach Literaturvorschrift durch die Umsetzung von 3,5-Dimethoxybenzylalkohol **200** mit Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff in THF.³⁸ Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit Wasser und CH_2Cl_2 . Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegt ein 1 : 1-Produktgemisch aus Bromid **201** und einer weiteren Substanz vor. Bei dieser muss es sich um ein Benzylderivat handeln. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint ein doppelter Datensatz,

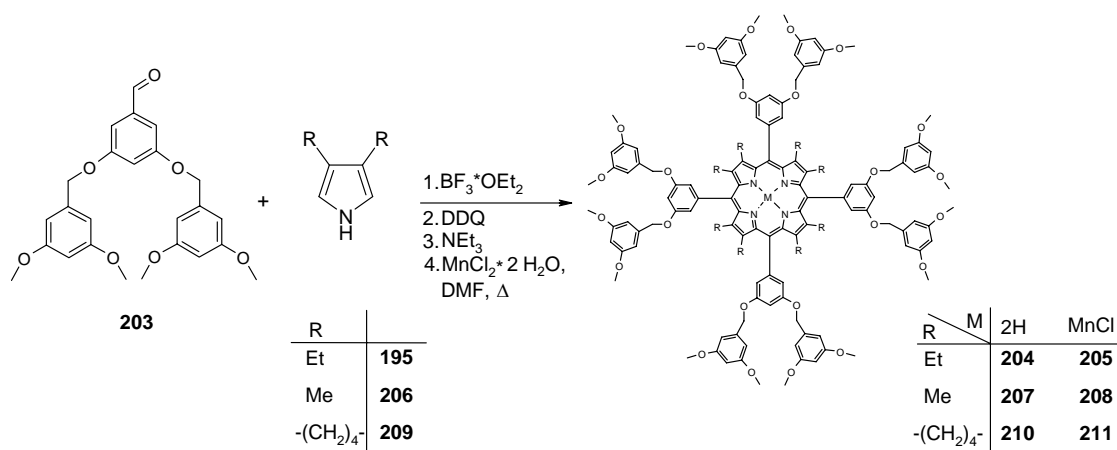
wobei die Signale bei sehr ähnlichen Verschiebungen liegen, abgesehen für die benzyliche CH₂-Gruppe, die einen Unterschied von 13 ppm aufweist. Im ¹H-NMR-Spektrum gibt es zwei Signale für die benzyliche CH₂-Gruppe. Erst durch die Massenspektrometrie konnte die zweite Verbindung identifiziert werden. Es handelte sich um 3,5-Dimethoxybenzylchlorid. Deshalb wurde bei der Aufarbeitung anstelle von CH₂Cl₂ Ethylacetat zum Extrahieren benutzt. Auch auf das Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaCl-Lösung wurde verzichtet. Diesmal konnte die Anwesenheit des Chlorids nicht beobachtet werden. Das Bromid **201** konnte somit in Ausbeuten bis zu 86 % erhalten werden. Anschließend wurde die Veretherung durchgeführt.³⁹ Die Methode erwies sich jedoch aufgrund der unvollständigen Veretherung als Ergebnis der sterischen Hinderung in β-substituierten Porphyrinen^{19,40} und dem daraus resultierenden enormen Trennungsaufwand als unpraktisch. Auch längere Reaktionszeiten und ein höherer Überschuss an Bromid **201** brachten keine Verbesserungen.

Der alternative konvergente Zugang beinhaltet die Synthese des dendritischen Aldehyds **203**^{19,38} sowie der Pyrrolderivate **195**,³⁶ **206**⁴¹ und **209**.⁴² Die Darstellung des Aldehyds **203** erfolgte durch Veretherung des 3,5-Dihydroxybenzaldehyds **202** mit dem Bromid **201** in Anwesenheit von K₂CO₃ und 18-Krone-6 (Schema 5.5). Der Aldehyd **203** konnte in einer Ausbeute von 64 % erhalten werden. Die Pyrrolderivate **195**, **206** und **209** wurden gewählt,



Schema 5.5: Darstellung des Aldehyds **203**.

um eine Änderung der Konformation durch unterschiedliche β -Substituenten zu bewerkstelligen. Die Pyrrole **206**⁴¹ und **209**^{42*} wurden, wie schon für 3,4-Diethylpyrrol **195**³⁶ beschrieben, durch Decarboxylierung der entsprechenden Carboxylate dargestellt. Anschließend wurden die Pyrrole **195**, **206** und **209** mit dem dendritischen Aldehyd **203** durch eine BF_3 -katalysierte Lindsey-Kondensation umgesetzt (Schema 5.6).¹⁸ Auf diesem



Schema 5.6: Darstellung und Metallierung der Porphyrine **204**, **207** und **210** und durch Lindsey Kondensation.

Wege konnten die gewünschten Porphyrine als einzige Produkte ähnlich zu Fréchet et al. gewonnen werden.¹⁹ Die Ausbeuten betragen 29 % für **204**, 34 % für **207** und 41 % für **210** und sind exzellent, insbesondere im Vergleich zu ähnlichen Synthesen für sterisch gehinderte Porphyrine.^{43,44} Ein weiterer Vorteil dieser Synthese liegt in der relativ kurzen Reaktionszeit und einfachen Chromatographie und ist somit praktischer als jene, die nachfolgende Modifizierungen von vorher hergestellten Porphyrinen ausnutzt.³⁵ Somit lässt sich sagen, dass der konvergente Weg einen vielversprechenden Zugang für hochsubstituierte Porphyrine darstellt, der sicher auch auf höhere Generationen und andere Zweige angewendet werden kann.

* Es wurden nicht, wie in der Literatur angegeben, 25 Äquivalente NaOH sondern 3.13 Äquivalente NaOH eingesetzt.

Tabelle 5.1: UV/Vis-Absorptionsbanden der Porphyrine **197**, **199**, **204**, **205**, **207**, **208**, **210** und **211** in CH₂Cl₂ (1 % NEt₃). Die Soret-Banden sind unterstrichen.

	β-Rest	λ_{max}					
210	-(CH ₂) ₄ -	277	<u>439</u>	531	573	611	675
207	Me	277	<u>448</u>	544	588	628 (sh)	690
204	Et	277	<u>456</u>	553	598	637 (sh)	695
197	Et	276	<u>455</u>	552	597	631	698
211	-(CH ₂) ₄ -	278	379	<u>491</u>	585	625	
208	Me	278	383	<u>493</u>	591	630	
205	Et	277	381	<u>496</u>	593	628	
199	Et	274	380	<u>495</u>	594	631	

Anschließend wurden die Porphyrine **197**, **204**, **207** und **210** nach der DMF-Methode zu den entsprechenden Manganokomplexen **199** (71 %), **205** (91 %), **208** (84 %) und **211** (73 %) mit einem Chloridion als axialen Liganden metalliert.

Von allen Verbindungen wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der freien Basen der 1. Generation **204**, **207** und **210** zeigt eine bathochrome Verschiebung der Soret-Banden in Korrelation mit steigendem sterischen Anspruch der β-Substituenten in der Reihenfolge Et > Me > -(CH₂)₄- (Tabelle 5.1). Bei der Verbindung **210** sind die β-β-CH₂-Winkel durch die Cyclohexenstruktur kleiner als in entsprechenden β-diethylsubstituierten Verbindungen.⁴⁵ Diese Rotverschiebung ist ein einfacher aber zuverlässiger Hinweis für eine Verbiegung des Makrozyklus und assoziiert damit eine Änderung der Redoxpotentiale und Fotophysik.^{43,44,46,47,48} Dies impliziert die Möglichkeit, fotophysikalische Eigenschaften durch Feineinstellung von hochsubstituierten Porphyrinen der freien Basen zu ändern, wie es beispielsweise schon an klassischen Porphyrinen gezeigt wurde. Ein Vergleich mit dem verwandten Porphyrin der 0. Generation **197** lässt vermuten, dass längere Zweige eine gewisse Verflachung des Zyklus hervorrufen. Auf diesen Aspekt sollte in der Folgezeit ein größeres Augenmerk gelegt werden. Die spektroskopischen Unterschiede zwischen den einzelnen Substitutionstypen in den korrespondierenden Mn(III)-Derivaten **199**, **205**, **208** und **211** ist wesentlich

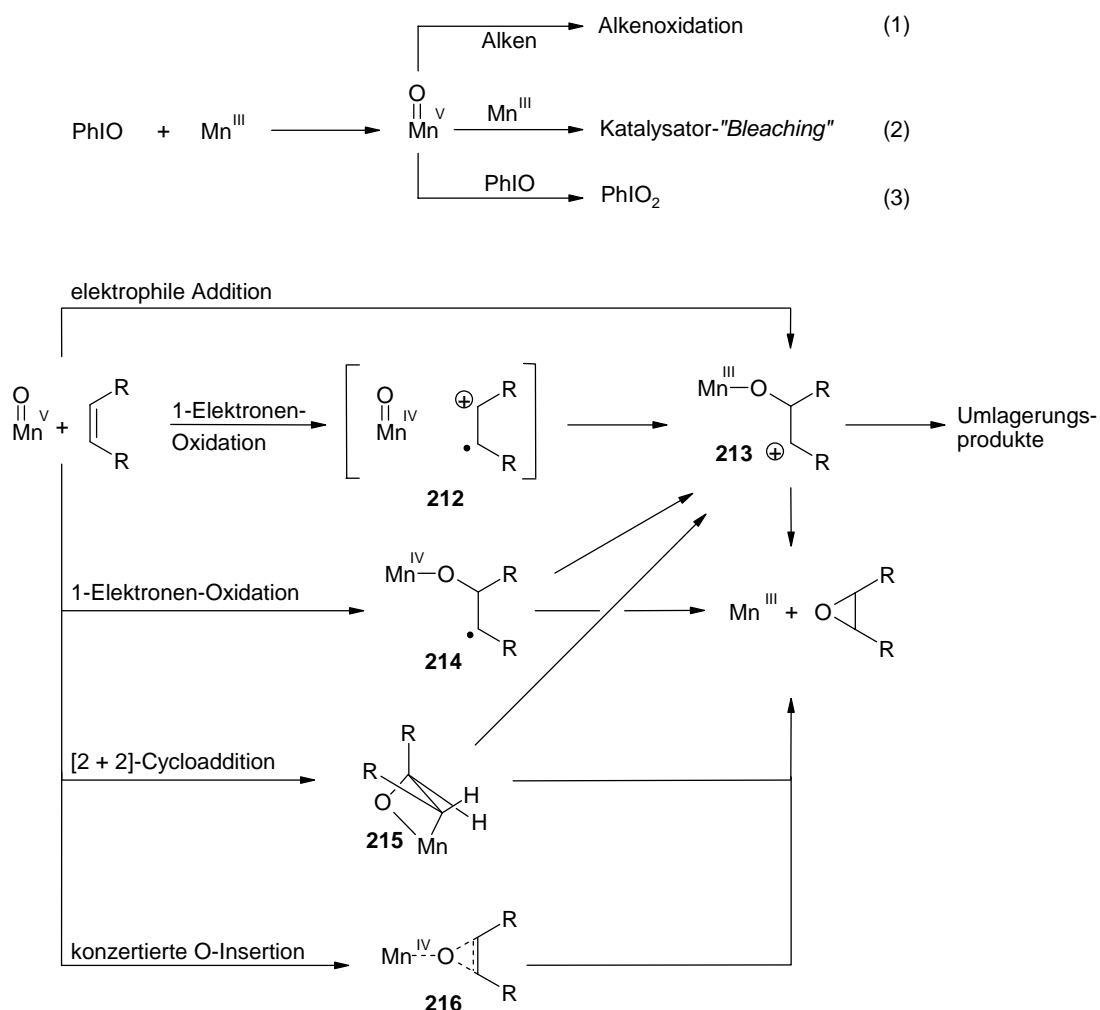
geringer ausgeprägt (Tabelle 5.1). Offenbar sind die Metallkomplexe konformell weniger flexibel als die freien Basen.

3 Katalyseuntersuchungen

3.1 Einführung

Reaktionsmechanismen von Metalloporphyrinen mit verschiedenen Oxidanzien wurden vielfach untersucht, da sie als Modellsysteme für das Verständnis des katalytischen Mechanismus der Hämenzyme, wie Peroxidasen, Katalasen oder Cytochrom P 450, welche als aktives Zentrum ein Eisen(II)protoporphyrin IX besitzen, relevant sind.^{49,50,51} Viele einfache Manganoporphyrine wurden beispielsweise für Epoxidierungsstudien genutzt, da sie eine hohe funktionelle und strukturelle Ähnlichkeit zu diesen Eisen-Häm-Einheiten aufweisen. Verwendete Oxidanzien sind z. B. Iodosylarene,⁵² Persäuren,⁵³ Hypochlorite,⁵⁴ H₂O₂,⁵⁵ N-Oxide,⁵⁶ Perchlorate und Periodate⁵⁷ sowie aerobische Systeme,⁵⁸ um nur einige zu nennen.

Obwohl die Struktur der Oxidanzien unterschiedlich ist, wird der katalytische Zirkelkreis, erstmals 1984 beschrieben,⁵⁹ allgemein so angesehen, dass zunächst ein Sauerstoff auf das Zentralion des Metalloporphyrins transferiert wird, so dass als aktives Intermediat im Falle der Manganoporphyrine ein Oxomanagan(V)porphyrin^{27,49,60} entsteht (Schema 5.7, hier gezeigt für Iodosylbenzol **218**).^{61,62} Ein Oxomanagan(IV)komplex, der als Intermediat in UV/Vis-Spektren gefunden wurde, ist weniger reaktiv als das Oxomanagan(V)porphyrin, so dass dieser für den Zyklus eine vernachlässigbare Bedeutung hat.^{63,64} Nachfolgende Reaktionen beinhalten die Alkenoxidation (1), die Zerstörung des Katalysators (2)⁶⁵ und die Oxidation von PhIO zu PhIO₂ (3).^{66,67} Der erste Schritt der Reaktion des Oxomanagan(V)komplexes mit dem Alken wurde entweder als direkter Angriff, um das Radikal **214**, das Carbokation **213** oder den Metallazyklus **215** zu bilden, ein Elektronentransfer für die Bildung von **212**, welches zu einem dieser Intermediate zerfällt oder als konzertierte Sauerstoffinsertion zu **216** postuliert. Umlagerungsreaktionen, begleitet von der Bildung des Epoxids, legen die Bildung eines Carbokations **213** nahe, welches durch den Zerfall von **212** oder Ringöffnung von **216** entsteht.



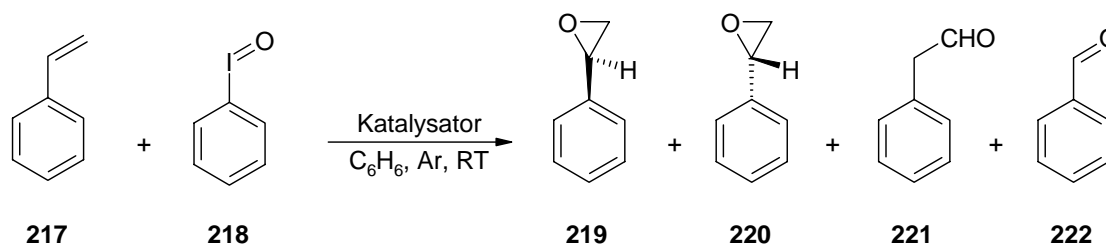
Schema 5.7: Postulierter Mechanismus für die katalytische Epoxidierung von Alkenen.

Die Hauptprobleme, welche die praktische Anwendung von Metalloporphyrinen als Katalysatoren verhindern, sind die Instabilität der Komplexe hinsichtlich der intramolekularen Selbstzerstörung durch irreversible Liganden-Oxidation⁶⁸ und durch Bildung von μ -Oxo-Dimeren⁵⁰ sowie die Wiedergewinnung der teuren Katalysatoren nach der Reaktion. Strategien zur Eindämmung dieser Aspekte beinhalten die Verwendung von Porphyrinen mit stark elektronenziehenden Gruppen,⁶⁴ die Verwendung von organischen Basen als Axialliganden,⁶⁹ die Verknüpfung der Katalysatoren an ein Polymer-Rückgrat^{70,71} oder die Verwendung von sterisch gehinderten Porphyrinen.^{52,72,73} Und genau hier werden dendritische Porphyrine interessant. Obwohl viele Fortschritte bei der Metallo-

porphyrin-katalysierten Epoxidierung erzielt wurden, ist die Reaktion für dendritische Porphyrine kaum untersucht. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten Suslick und Mitarbeiter 1996 (s. Kapitel 1, S. 82).^{17,34,74} Später folgten Arbeiten von Kimura et al. über die Epoxidierung von nichtaromatischen Alkenen mittels dendritischer tetrasubstituierter Rutheniumporphyrine⁷⁵ und dendritischer Eisenporphyrine im Vergleich zu einfachen Eisen(III)-Komplexen.⁷⁶

3.2 Vorläufige katalytische Untersuchungen

Die dargestellten dendritischen Manganoporphyrine sollten auf ihre katalytische Aktivität für die Epoxidierung getestet werden. Da die Porphyrine nicht chiral sind, werden sie bei der Katalyse keine asymmetrische Induktion hervorrufen. Es soll lediglich ihre Eignung als Katalysatoren getestet werden. Bei der zu untersuchenden Testreaktion handelte es sich um die Epoxidierung von Styrol **217** (Schema 5.8). Als Oxidanz diente Iodosylbenzol.



Schema 5.8: Epoxidierung von Styrol **217** (**217** : OM **218** : Kat. = 1000 : 100 : 1).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Manganoporphyrine der 1. Generation wurde nur die Verbindung **205** exemplarisch für die Katalyse verwendet. Als weitere Substanz diente das Porphyrin **199** der entsprechenden 0. Generation. Bei der Reaktion können neben den gewünschten (R)(+)- und (S)(-)-Epoxiden **219** und **220** auch Spuren von Phenylacetaldehyd **221**⁷⁷ und Benzaldehyd **222** (durch oxidative C=C-Spaltung von Styrol)⁷⁵ entstehen. Die Reaktion wurde mit einem Verhältnis von Styrol **217** : PhIO **218** : Katalysator **199** oder **205** = 1000 : 100 : 1 unter Argon in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt.^{78,79} Der Umsatz wurde ¹H-NMR-analytisch durch Verwendung von Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]praseodym als Verschiebungsreagenz untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum ließ aufgrund stark verbreiteter Bandenlagen keinerlei

Aussagen über das Ergebnis der Reaktion zu. Deshalb wurde der Umsatz durch analytische GC-Trennung mit Hilfe einer chiralen Cyclodex B Kapillarsäule untersucht. Aus den Chromatogrammen geht für beide Porphyrine **199** und **205** hervor, dass Styrol noch nahezu vollständig in der Lösung vorhanden ist. Nur Spuren (< 1 %) der Epoxide **219** und **220** wurden gebildet. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen war die Reaktionszeit mit einer Stunde sehr kurz. In der Literatur werden für einige Katalysatorsysteme Zeiten bis zu drei Tagen für einen vollständigen Umsatz beschrieben.⁸⁰ Zum anderen wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, was zu vermehrter Bildung von Nebenprodukten führen kann. Durch Variation des Lösungsmittels⁷⁸ und Zusatz von Additiven⁶⁵ ließen sich die Ausbeuten eventuell auch noch steigern. Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse bietet die Verwendung anderer β -Substituenten (z. B. Halogene)^{81,82} oder Zentralionen (z. B. Ruthenium) mit unterschiedlichen Liganden.⁷⁵

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reihe dodecasubstituierter dendritischer Porphyrine der 0. und 1. Generation mit unterschiedlicher β -Substitution in Ausbeuten von 29-41 % dargestellt werden. Die Lindsey-Kondensation der jeweiligen Pyrrole mit den entsprechenden Aldehyden bietet dabei den besten Ansatz für die gewünschten Porphyrine. Diese Sequenz eröffnet den Zugang zu weiteren dendritischen Porphyrinen mit maßgeschneiderter Struktur, Konformation, Verzweigungstyp und -länge und daraus folgenden speziellen physikochemischen Eigenschaften. Die Umsetzung der Porphyrine mit Mangan(III)chlorid lieferte die entsprechenden Mangan(III)komplexe in guten Ausbeuten, die für zwei Porphyrine exemplarisch auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Epoxidierung untersucht wurden. Erste Testreaktionen zeigten nur eine geringe Tendenz der verwendeten Porphyrine als Katalysatoren. Dies zeigt, dass es hier noch einiger Optimierungen sowohl an den Porphyrinsystemen als auch an den Reaktionsbedingungen bedarf.

5 Literatur

- ¹ D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 529–539.
- ² J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710–1715.
- ³ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158.
- ⁴ D. A. Tomalia, H. Baker, R. J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117–132.
- ⁵ G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003–2004.
- ⁶ S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819–3867.
- ⁷ C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647.
- ⁸ T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346–349.
- ⁹ C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1287–1297.
- ¹⁰ J.-J. Lee, W. T. Moore, J. A. Moore, Y. Li, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4632–4634.
- ¹¹ A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701–1710.
- ¹² M. M. Mammen, S.-K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2908–2953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2754–2794.
- ¹³ *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, Eds.; VCH, Weinheim, 1996.
- ¹⁴ G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689–1746.
- ¹⁵ T. Aida, D.-L. Jiang in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 3, 2000, pp. 369–384.
- ¹⁶ R. H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262.
- ¹⁷ P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711.
- ¹⁸ J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettez, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- ¹⁹ K. W. Pollak, E. M. Sanford, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 519–527.
- ²⁰ K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruña, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 30–38.

-
- ²¹ H.-B. Mekelsburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1161–1196.
- ²² D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454–456.
- ²³ C. Valéro, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2588–2589.
- ²⁴ 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.
- ²⁵ A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1515–1562.
- ²⁶ G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 701–703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 666–668.
- ²⁷ J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, *261*, 1404–1411.
- ²⁸ D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1523–1524.
- ²⁹ P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1773–1801.
- ³⁰ 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.
- ³¹ J. P. Collman, L. Fu, A. Zingg, F. Diederich, *Chem. Commun.* **1997**, 193–194.
- ³² *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*; F. Montanari, L. Casella, Eds.; Kluwer Academic Publisher, Boston, 1994.
- ³³ J. R. L. Smith in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; R. A. Sheldon, Ed.; Dekker, New York, pp. 325–368.
- ³⁴ P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 109–116.
- ³⁵ O. Finikova, A. Galkin, V. Rozhkov, M. Cordero, C. Hägerhäll, S. Vinogradov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4882–4893.
- ³⁶ J. L. Sessler, A. Mozaffari, M. R. Johnson, *Org. Syntheses* **1992**, *70*, 68–77.
- ³⁷ E. Tsuchida, T. Komatsu, E. Hasegawa, H. Nishide, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2713–2718.
- ³⁸ G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354–4360.

- ³⁹ D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895–10901.
- ⁴⁰ S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74–91.
- ⁴¹ M. Xie, D. A. Lightner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2185–2200.
- ⁴² T. D. Lash, *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 273–278.
- ⁴³ M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *16*, 3–36.
- ⁴⁴ M. O. Senge in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 3, 2000, pp. 239–347.
- ⁴⁵ M. O. Senge, C. J. Medforth, L. D. Sparks, J. A. Shelnut, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1716–1723.
- ⁴⁶ M. O. Senge, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, D. A. Lee, M. M. Olmstead, W. Jentzen, R. K. Pandey, J. A. Shelnut, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1149–1163.
- ⁴⁷ M. O. Senge, W. W. Kalisch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103–6116.
- ⁴⁸ M. O. Senge, M. W. Renner, W. W. Kalisch, J. Fajer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 381–385.
- ⁴⁹ M. J. Gunter, P. Turner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 151–161.
- ⁵⁰ B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456.
- ⁵¹ M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–2887.
- ⁵² J. P. Collman, X. Zhang, R. T. Hembre, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *118*, 5356–5357.
- ⁵³ L. C. Yuan, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 986–987.
- ⁵⁴ E. Guilmet, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4449–4450.
- ⁵⁵ J. P. Renaud, B. Battioni, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 888–889.
- ⁵⁶ M. F. Powell, E. F. Pai, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3277–3285.
- ⁵⁷ K. S. Suslick, F. V. Acholla, B. R. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2818–2819.
- ⁵⁸ I. Tabushi, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6456–6458.
- ⁵⁹ J. P. Collman, J. I. Brauman, B. Meunier, S. A. Raybuck, T. Kodadek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1984**, *81*, 3245–3248.
- ⁶⁰ T. G. Traylor, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 265–274.

-
- ⁶¹ R. D. Arasasingham, G.-X. He, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7985–7991.
- ⁶² Z. Li, C.-G. Xia, X.-M. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 47–56.
- ⁶³ R. W. Lee, P. C. Nakagaki, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1368–1372.
- ⁶⁴ H. C. Sacco, Y. Iamamoto, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 181–190.
- ⁶⁵ M. L. Merlau, W. J. Grande, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 79–84.
- ⁶⁶ M. J. Nappa, C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4711–4719.
- ⁶⁷ P. Inchley, J. R. L. Smith, R. J. Lower, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 669–676.
- ⁶⁸ C. K. Chang, M.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3413–3415.
- ⁶⁹ P. L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 779–780.
- ⁷⁰ A. W. van der Made, J. W. H. Smeets, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1204–1206.
- ⁷¹ P. Anzenbacher, Jr., V. Král, K. Jursíková, J. Günterová, A. Kasal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *118*, 63–68.
- ⁷² P. S. Traylor, D. Dolphin, T. G. Traylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 279–280.
- ⁷³ D. Ostrovic, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6511–6517.
- ⁷⁴ K. S. Suslick in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press, New York, Vol. 4, 2000, pp. 41–63.
- ⁷⁵ J.-L. Zhang, H.-B. Zhou, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1554–1562.
- ⁷⁶ M. Kimura, T. Shiba, M. Yamazaki, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5636–5642.
- ⁷⁷ A. M. d' A. R. Gonsalves, A. C. Serra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 715–719.
- ⁷⁸ Z. Gross, S. Ini, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5514–5521.
- ⁷⁹ Z. Gross, A. Mahammed, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 367–372.
- ⁸⁰ J. T. Grooves, S. J. Crowley, K. V. Shalyaev, *Chirality* **1998**, *10*, 106–119.
- ⁸¹ E. Baciocchi, T. Boschi, L. Cassioli, C. Galli, A. Lapi, P. Tagliatesta, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7283–7286.

- ⁸² E. Porhiel, A. Bondon, J. Leroy, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4829–4830.