

Schwarze Porphyrine

Porphyrine durch Konjugation mit Chinonen „schwarzfärben“**

Srinivas Banala, Thomas Rühl, Klaus Wurst und Bernhard Kräutler*

Professor Heinz Falk zum 70. Geburtstag gewidmet

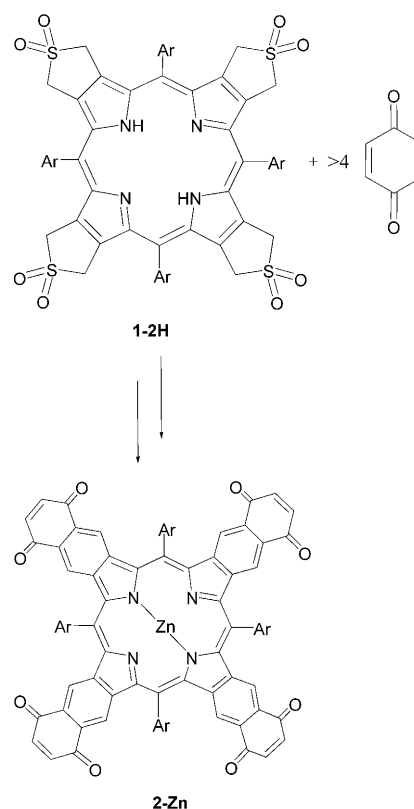
Häm und Chlorophyll aus dem Blut bzw. Pflanzen faszinieren als porphyrinoide „Pigmente des Lebens“.^[1,2] Ihre charakteristische rote bzw. grüne Farbe resultiert aus der effizienten Absorption des sichtbaren Lichts bei definierten Wellenlängen.^[3,4] Häm und Chlorophyll waren selbst Zielmoleküle von Totalsynthesen,^[5–7] regten aber auch die Herstellung von Analoga zur Erforschung ihrer Pigmenteigenschaften an.^[8] Porphyrine werden heutzutage auch für den Einsatz in der Katalyse,^[2,9] als Redoxsysteme,^[10] als widerstandsfähige Materialien in optischen^[11] und nanoskopischen Bauteilen^[12–14] und für die medizinische Diagnose und Therapie synthetisiert.^[15]

Die meisten Anwendungen der Porphyrine beruhen auf deren auffallenden und intensiven Farben und den damit einhergehenden elektronischen Eigenschaften.^[16,17] Hier stellen wir nun „schwarze“ Porphyrine vor, die durch spezifische Modifikationen des Porphyrinchromophors mit Benzochinon hergestellt wurden. Die Besonderheit dieser neuen Tetrapyrrolysysteme sind breite und intensive elektronische Übergänge bei allen Wellenlängen des sichtbaren Lichts. Pigmente, die große Anteile des Sonnenlichtes absorbieren, sind sehr gefragt.^[18] In der Tat soll die bessere Absorption der Sonnenenergie in Pflanzen mit „schwarzen“ Blättern auch zur Kapazitätssteigerung bei der Photosynthese führen.^[19]

Das symmetrische β,β' -Tetrasulfolenoporphyrin (**1-2H**) wurde als vielseitiger reaktiver Baustein für weitere kovalente Verknüpfungen mit funktionellen Gruppen hergestellt.^[20] Es wurde ursprünglich für die Konjugation von C_{60} -Fullereneinheiten durch [4+2]-Cycloaddition synthetisiert.^[21] Diese Strategie ermöglichte nun auch die einfache Synthese kovalenter Chinonkonjugate. Dank einer neuen Kupplungsmethode, die beide wichtigen Eigenschaften der Chinone als Dienophile und als Oxidationsmittel nutzte, gelang es, bis zu vier elektronisch konjugierte Benzochinoneinheiten effektiv irreversibel anzuknüpfen. Damit eröffnet sich ein leichter

Zugang zu interessanten Porphyrinen mit systematisch erweiterten π -Systemen.

Die Herstellung des „schwarzen“ Tetrachinonoporphyrins **2-Zn** gelang durch Thermolyse einer Lösung von **1-2H** in 1,2-Dichlorbenzol bei 140 °C in Gegenwart eines 24-fachen Überschusses von *p*-Benzochinon (Schema 1). Oxidation des zunächst erhaltenen Reaktionsgemisches mit Dicyandichlorbenzochinon (DDQ) und anschließende Umsetzung mit Zink(II)-acetat führte zum kristallinen Zinktetrachinonoporphyrin **2-Zn** (86 % Ausbeute).



Schema 1. Synthese des Zinktetrachinonoporphyrins **2-Zn**. Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl.

Eine partielle 45-minütige Thermolyse einer Lösung von **1-2H** und von Benzochinon in 19-fachem Überschuss bei 140 °C ergab (bei 66 % Umsatz) ein Adduktgemisch, das mit DDQ oxidiert wurde. Die Umsetzung mit Zink(II)-acetat lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung die fünf Benzochinon-Porphyrin-Konjugate **Zn-2-Zn-6**. Die Produkte wurden als dunkle, mikrokristalline Feststoffe isoliert und als Mono-Addukt **3-Zn** (32.4 %), diagonales Di-Addukt **4-Zn**

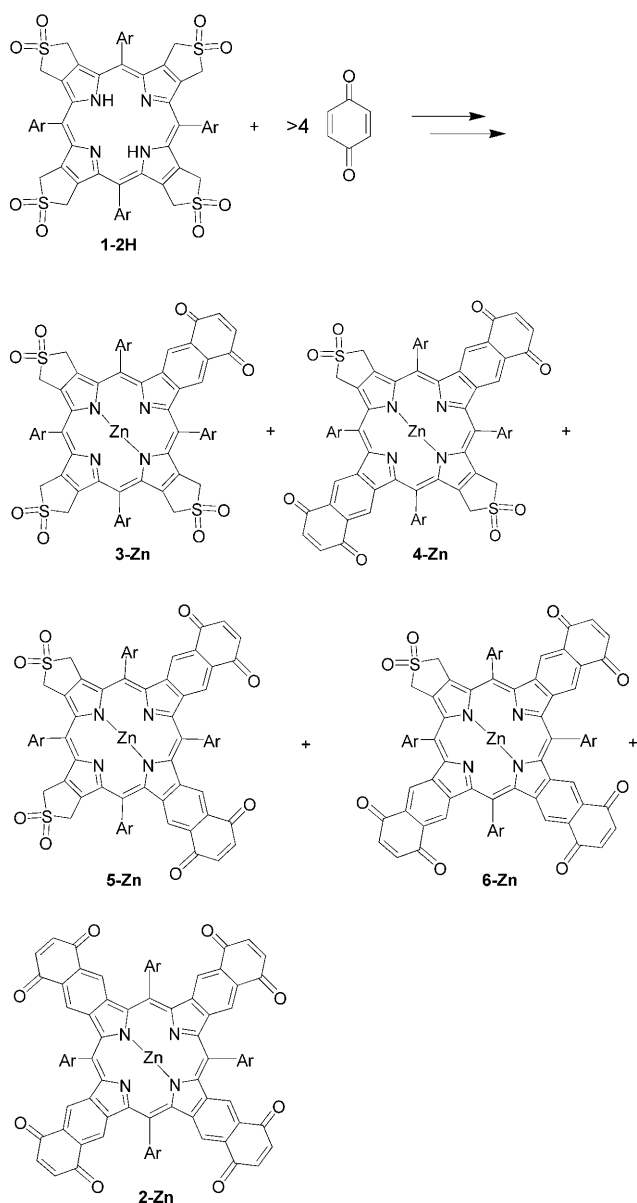
[*] Dr. S. Banala, Dr. T. Rühl, Prof. Dr. B. Kräutler
Institut für Organische Chemie, Universität Innsbruck
6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-2892
E-Mail: bernhard.kraeutler@uibk.ac.at

Dr. K. Wurst
Institut für Allgemeine, Anorganische & Theoretische Chemie,
Universität Innsbruck

[**] Die Autoren danken Thomas Müller, Simone Moser und Prof. Ernst Ellmerer für Massen- und NMR-Spektren sowie Martin Fechtel für die Übersetzung. Unsere Arbeiten wurden vom Österreichischen Wissenschaftsfonds und vom Tiroler Wissenschaftsfonds unterstützt (FWF-Projekt P-17437; TiWF-Projekt UNI 404/22).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804143> zu finden.

(3%), laterales Di-Addukt **5-Zn** (7.9%), Tri-Addukt **6-Zn** (6.4%) und Tetra-Addukt **2-Zn** (0.7%) identifiziert (Schema 2).



Schema 2. Synthese der Zn-β,β'-Chinonoporphyrine **2-Zn**–**6-Zn**. Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl.

Die Strukturen der fünf Produkte wurden mit Massenspektrometrie sowie homo- und heteronuclearer NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die NMR-Spektren waren in Einklang mit einer effektiv planaren Struktur der Porphyrinnaphthochinon-Einheiten und ermöglichten so die spezifische Bestimmung des Additions-musters der diagonalen und lateralen Di-Addukte **4-Zn** bzw. **5-Zn** (siehe Experimentelles und Hintergrundinformationen).

Vom Tetra-Addukt **2-Zn** und vom lateralen Di-Addukt **5-Zn** wurden für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete, monokline Einkristalle erhalten. Die Strukturen im Kristall

bestätigten die spektroskopisch abgeleitete Zuordnung sowie eine größtenteils planare Struktur der Porphyrine. Das Tetra-Addukt **2-Zn** enthält ein hexakoordiniertes Zn-Zentrum, mit zwei über lange Zn-O-Bindungen (2.308 Å) koordinierten Methanolmolekülen in einer für Zn-Zentren ungewöhnlichen, pseudo-oktaedrischen Anordnung (Abbildung 1).

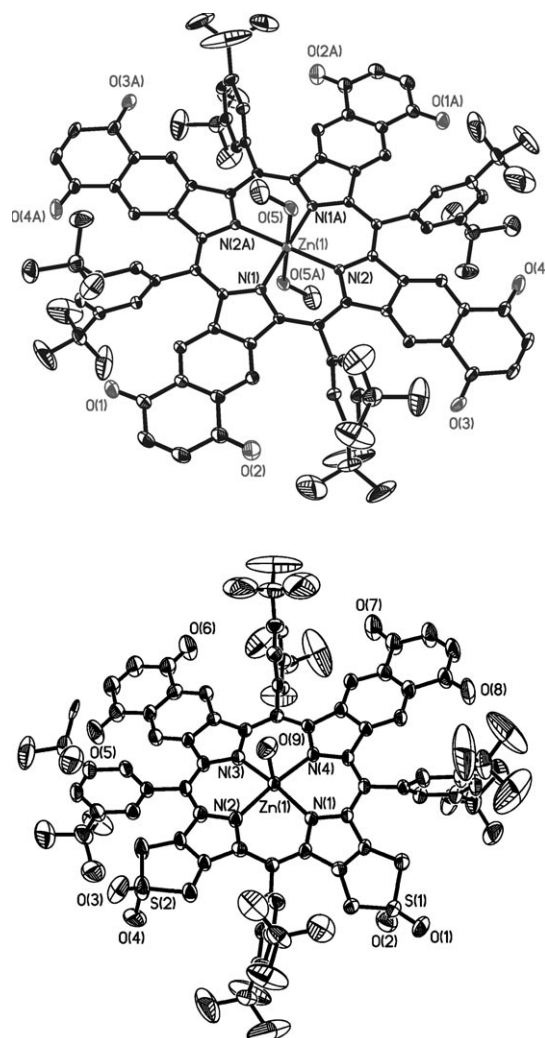


Abbildung 1. Molekülstrukturen des Zn-Tetrachinonoporphyrins **2-Zn** (oben) und des „lateralen“ Zn-Dichinonoporphyrins **5-Zn** (unten). (ORTEP-Darstellung; H-Atome sind nicht gezeigt).

Die konjugierten Chinoneinheiten haben einen systematischen Einfluss auf die UV/Vis-Spektren: Sie intensivieren die Absorptionsbanden im langwelligen Bereich und verschieben die Absorptionsmaxima um 133 nm (in CH₂Cl₂; von 592 nm für **1-Zn**^[20] nach 725 nm für das Tetra-Addukt **2-Zn**). Die Lage der Absorptionsmaxima ist stark lösungsmittelabhängig. Im UV/Vis-Spektrum von **2-Zn** verschiebt sich das Maximum z. B. von 710 nm in Petrolether über 725 nm in CH₂Cl₂ nach 736 nm in MeOH. Gleichzeitig verschwinden die spektralen Merkmale eines typischen Metalloporphyrins komplett. Anstelle der starken, diagnostischen Soret-Bande nahe 400 nm und der schwächeren Q-Banden nahe 550 nm (wie im Spektrum von **1-Zn**)^[3,20] findet sich im Spektrum von

6-Zn und **2-Zn** eine multiple Bandenstruktur, die den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts abdeckt (Tabelle 1 und Abbildung 2). Eine allmähliche Reduktion der charakteristischen Soret-Bande nahe 400 nm (Tabelle 1) erfolgt auch bei Erhöhung der Zahl der konjugierten Benzochinonreste von eins nach vier. Die Integration der Absorptionsspektren von CH_2Cl_2 -Lösungen der fünf Zinkporphyrinoide **2-Zn–6-Zn** (im Bereich 380–800 nm) ließ für alle eine ähnliche (normalisierte) Gesamtabsorption in der sichtbaren Region des Spektrums erkennen.

Abbildung 3 zeigt Lösungen von **1-Zn–6-Zn** (und des dekonjugierten Chinonoporphyrins **7-Zn**) und veranschaulicht die bemerkenswerten Farbveränderungen, die bei der Einführung von (bis zu vier) konjugierten Benzochinoneinheiten zustande kommen: Die Lösung von **6-Zn** ist dunkelbraun, und die des Tetra-Adduktes **2-Zn** ist schwarz.

Die kovalente Bindung und Konjugation der Chinoneinheiten an den β -Positionen des Porphyrinkerns haben eine deutliche Auswirkung auf die Lumineszenzeigenschaften.

Tabelle 1: UV/Vis-spektroskopische Merkmale des Zinkporphyrins **1-Zn**^[20] und der Zinkchinonoporphyrine **2-Zn–6-Zn** (in CH_2Cl_2).

Verb.	$\lambda_{\text{max}}^{[a,b]}$ (lg ϵ)	$\lambda_{\text{max}}^{[a,c]}$ (lg ϵ)	Absorption ^[d] (lg ϵ)	
			400 nm	700 nm
1-Zn	590 (3.92)	424 (5.85)	4.19	< 2.0
3-Zn	614 (4.09)	418 (5.18)	4.61	2.6
4-Zn	648 (4.37)	408 (4.84)	4.65	3.1
5-Zn	642 (4.44)	425 (4.95)	4.58	2.7
6-Zn	680 (4.42)	425 (4.53)	4.35	4.1
2-Zn	725 (4.90)	418 (4.66)	4.49	4.5

[a] nm. [b] Bande bei der längsten Wellenlänge. [c] Dominante Bande nahe 400 nm. [d] Absorptionen an den Grenzen des sichtbaren Bereichs.

Während das Zinkporphyrin **1-Zn** eine charakteristische, leuchtend rote Lumineszenz aufweist, ist die Lumineszenz der Chinonkonjugate kaum detektierbar (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Folglich repräsentieren diese Porphyrinoide eine Klasse von Zinkkomplexen, die Licht im

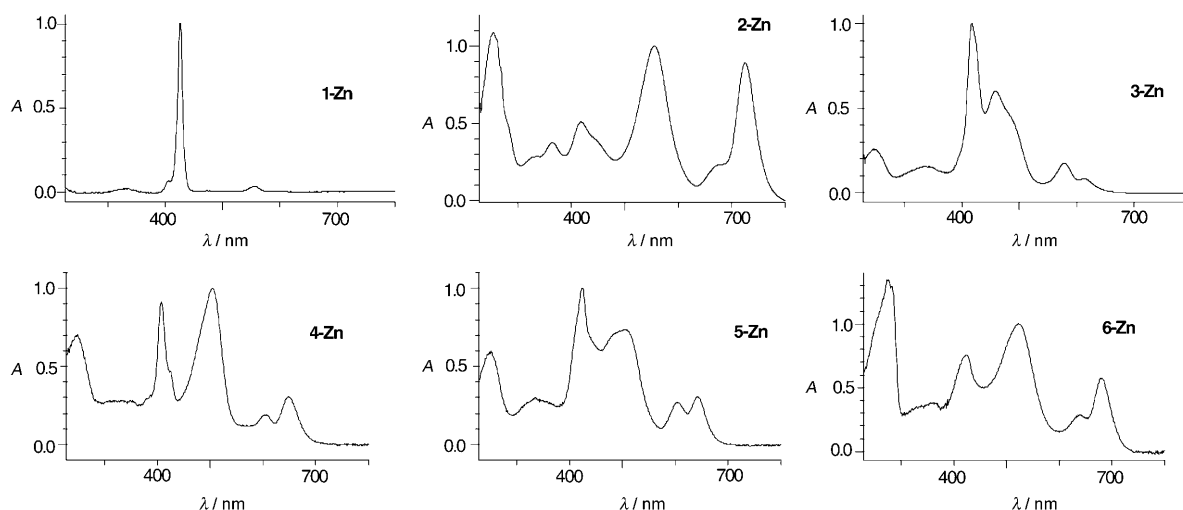


Abbildung 2. Effekt der β,β' -gebundenen Chinonsubstituenten. UV/Vis-Spektren von **1-Zn** und von **2-Zn–6-Zn** in CH_2Cl_2 (nicht-normalisierte Absorption; Hervorhebung des sichtbaren Bereichs von 400 bis 700 nm).

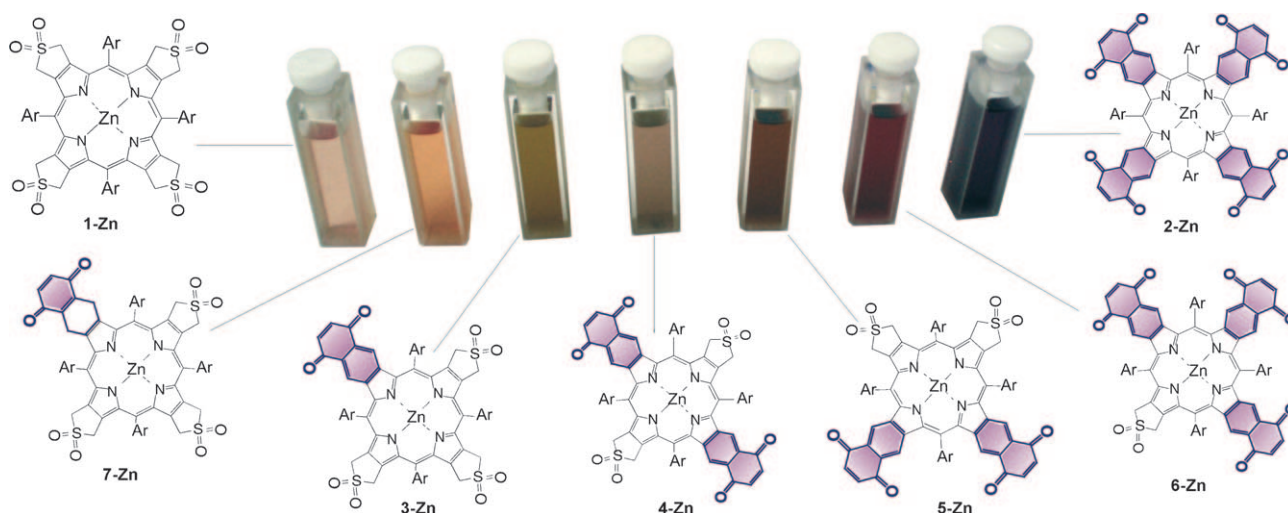


Abbildung 3. Farben der Lösungen der Zinkporphyrine **1-Zn–7-Zn** (in MeOH, ca. 50 μM , 5–10% CH_2Cl_2).

gesamten sichtbaren Bereich stark absorbieren und (nicht unerwartet^[22]) praktisch keines emittieren. Die an den β -Positionen auf einfache Weise zusammengebauten, konjugierten Porphyrin- und Chinonbausteine zeigen also bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften.

Wie gezeigt, können Porphyrine mit konjugierten Chinoneinheiten an den β -Positionen leicht aus dem Sulfolenoporphyrin **1-2H** hergestellt werden.^[20] Hier wurden die Chinonoporphyrine **2-Zn-6-Zn** vorgestellt, deren Absorptionsbanden sich gleichmäßig mit steigender Zahl der konjugierten Chinoneinheiten verschieben und dabei breiter werden. Die optischen Eigenschaften von **2-Zn-6-Zn** lassen auf elektronische Merkmale schließen, die durch Rechnungen und photophysikalische wie elektrochemische Experimente noch eingehender untersucht werden müssen. Man kann davon ausgehen, dass die neuen Chinonoporphyrine wegen der direkten Konjugation von Porphyrin mit dem Chinon interessante elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Beide wichtigen Chromophortypen sind gut bekannte biologische oder künstliche Redoxsysteme.^[23,24] Vom Tetrachinonoporphyrin **2-Zn** wird erwartet, dass man es mit bis zu zehn Elektronen pro Molekül beladen kann. Die Chinonoporphyrine versprechen damit eine bemerkenswerte Bereicherung der Redoxseigenschaften von „einfachen“ Porphyrinen mithilfe einer modifizierten Peripherie.^[10]

Lösungen von **2-Zn** absorbieren Licht im gesamten sichtbaren Bereich (z. B. in CH_2Cl_2 : $\epsilon > 8800$), ohne signifikant abgebaut zu werden, wenn man sie längere Zeit dem Tageslicht aussetzt. Sie haben eine vernachlässigbare Lumineszenz und zeigen konzentrationsabhängige (abgestufte) Grau- bis Schwarztöne. Damit ist **2-Zn** das erste Beispiel eines (einkernigen) „schwarzen“ Porphyrins.^[25] In dieser Hinsicht weist es auf molekularer Ebene dieselben sichtbaren Farbeigenschaften auf wie nanoskopische Materialien mit erweiterten π -Systemen (z. B. Graphen,^[26] Graphit und Nanoröhren^[27]). Analog zum Porphyrin **1-2H** können auch die Chinonoporphyrine **2-Zn-6-Zn** als Bausteine für weitere Modifikationen der Porphyrinstruktur oder zum Aufbau von größeren kovalenten Porphyrin-Netzwerken dienen.

„Schwarze“ Porphyrine werden hier als neue niedermolekulare Verbindungen vorgestellt, die sich für den möglichen Einsatz als opto-elektronische Komponenten oder in ungewöhnlichen Redoxsystemen eignen und deren atypische optische und elektronische Eigenschaften sich voraussichtlich systematisch weiter einstellen lassen. Diese robusten und vielseitigen β,β' -Chinonoporphyrine könnten eine bedeutende Rolle in den Bereichen der Solarenergie,^[18,28] Photoprotektion^[29] oder Datenspeicherung^[11] spielen.

Experimentelles

Synthese von 2-Zn: Eine sauerstofffreie Lösung mit 52 mg (36.52 μmol) **1-2H** und 160 mg *p*-Benzochinon (1.48 mmol, 40 Äquiv.) in 16 mL 1,2-Dichlorbenzol (DCB) wurde unter Rühren 15 h auf 140 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum (ca.: 0.03 mbar) bei 55 °C entfernt und der feste Rückstand erneut in 20 mL CH_2Cl_2 und 1 mL NEt_3 gelöst. Die Lösung wurde nun mit 200 mg DDQ (0.88 mmol, 24 Äquiv.) versetzt und in Argonatmosphäre 6 h unter Rückfluss gekocht. Die kalte Reaktionslösung wurde mit wässrigem NaHCO_3 (3 \times 25 mL) gewaschen, und die Porphyrine

wurden mit CH_2Cl_2 (4 \times 50 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1) über eine Kieselgel-60-Säule filtriert. Das Lösungsmittel der vereinigten Eluate wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der feste, dunkle Rückstand wurde wieder in einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisch (25 mL CH_2Cl_2 und 2.5 mL MeOH) aufgelöst. Nach der Zugabe von 100 mg $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (456 μmol) wurde die Suspension erneut 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Die kalte Reaktionslösung wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (3 \times 40 mL) gewaschen, und die Porphyrine wurden mit CH_2Cl_2 (200 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1) über eine Kieselgel-60-Säule filtriert, und das dunkle Eluat wurde unter reduziertem Druck von Lösungsmitteln befreit. Der feste Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, die Lösung mit Ethylacetat (10 mL) und MeOH (10 mL) versetzt und im Dunkeln durch langsame Evaporation kristallisiert. Innerhalb von zwei Tagen wurden schwarze Kristalle erhalten, die nach dem Trocknen 46 mg **2-Zn** ergaben. Die Mutterlauge wurde erneut zum Kristallisieren ins Dunkle gestellt, was weitere 5.2 mg kristallines **2-Zn** lieferte. Insgesamt wurden 51.8 mg (86.1 %) an kristallinem **2-Zn** (mp $> 320^\circ\text{C}$) erhalten, das mithilfe von Massenspektrometrie, UV/Vis- und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $c = 9.712 \times 10^{-6} \text{ M}$): λ_{max} (lg ϵ): 725 (4.90), 668 sh (4.29), 555 (4.95), 453.5 sh (4.52), 418 (4.66), 365 (4.53), 325 (4.39), 254 nm (4.99); λ_{min} (lg ϵ): 690 (4.34), 634 (3.94), 482 (4.37), 387 (4.42), 341 (4.41), 306 nm (4.31). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, 72H), 6.97 (s, 8H), 7.97 (s, 8H), 8.11 (br. s, 8H), 8.33 ppm (br. s, 4H). FAB-MS ($\text{C}_{108}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$; exakte Masse = 1644.683). m/z (%): 1651.8 (32), 1650.8 (48), 1649.8 (71), 1648.8 (86), 1647.8 (100), 1646.8 (95), 1645.8 (79, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 1644.8 (61, M^+).

UV/Vis (CH_2Cl_2): **3-Zn** ($c = 1.18 \times 10^{-5} \text{ M}$): 614 (4.09), 579 (4.42), 491 sh (4.79), 458 (4.96), 418 (5.18), 334 nm (4.37). **4-Zn** ($c = 4.02 \times 10^{-5} \text{ M}$): 648 (4.37), 604 (4.16), 505 (4.88), 408 nm (4.84). **5-Zn** ($c = 4.01 \times 10^{-5} \text{ M}$): 642 (4.44), 604 (4.38), 504 (4.82), 483 sh (4.80), 425 (4.95), 335 nm (4.43). **6-Zn** ($c = 3.42 \times 10^{-5} \text{ M}$): 680 (4.42), 639 (4.11), 522 (4.66), 425 (4.53), 360 (4.24), 273 nm (4.79). **7-Zn** ($c = 2.94 \times 10^{-5} \text{ M}$): 589 sh (3.44), 551 (4.43), 423 (5.69), 402 sh (4.75), 327 nm (4.34).

Röntgenstrukturanalyse: Daten wurden mithilfe eines Nonius-Kappa-CCD gesammelt, das mit einer Graphit-monochromatisierten $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) betrieben wurde. Daten für **2-Zn**: $\text{C}_{110}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn} \cdot 2\text{Ethylacetat}$, $M_r = 1887.58$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 17.6879(4)$, $b = 18.9404(4)$, $c = 17.4055(3) \text{ \AA}$, $\beta = 115.915(2)^\circ$, $V = 5244.76(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.195 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 233 \text{ K}$, $R1 = 0.0622$, $wR2 = 0.1753$ für 7328 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Daten für **5-Zn**: $\text{C}_{96}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn} \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 2009.94$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 27.9317(7)$, $b = 21.413(5)$, $c = 17.5983(3) \text{ \AA}$, $\beta = 102.422(2)^\circ$, $V = 10279(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.299 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 233 \text{ K}$, $R1 = 0.0846$, $wR2 = 0.2194$ für 10100 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. CCDC 699276 und 699277 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 22. August 2008

Online veröffentlicht am 9. Dezember 2008

Stichwörter: Chinone · Cycloadditionen · Farbstoffe/Pigmente · Porphyrinoide · Zink

[1] A. R. Battersby, *Science* **1994**, 264, 1551–1557.

[2] B. Kräutler, *Chimia* **1987**, 41, 277–292.

[3] M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. III (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1–165.

[4] F. R. Hopf, D. G. Whitten in *The Porphyrins*, Vol. II (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 161–195.

- [5] K. M. Smith in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Elsevier Science, Oxford, **2000**, S. 1–43.
- [6] H. Fischer, K. Zeile, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 468, 98–116.
- [7] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 651–662.
- [8] H. Zollinger, *Farbe. Eine multidisziplinäre Betrachtung*, Wiley-VCH, Zürich, **2005**.
- [9] *The Porphyrin Handbook*, Vol. 4, (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**, 1–339.
- [10] K. M. Kadish, E. V. Caemelbecke, G. Royal in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 8 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1–114.
- [11] H. Mustroph, M. Stollenwerk, V. Bressau, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2068–2087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2016–2035.
- [12] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378–4400.
- [13] J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *Functional Organic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [14] M. Hoffmann, C. J. Wilson, B. Odell, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3183–3186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3122–3125.
- [15] R. Pandey, G. Zheng in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 6 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Elsevier Science, Oxford, **2000**, S. 158–230.
- [16] *The Porphyrin Handbook*, Vol. 1–10 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**.
- [17] *The Porphyrin Handbook*, Vol. 11–20 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2003**.
- [18] N. Robertson, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1028–1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1012–1014.
- [19] F. J. Dyson, *A Many-Colored Glass—Reflections on the Place of Life in the Universe*, University of Virginia Press, Charlottesville, **2007**.
- [20] B. Kräutler, C. S. Sheehan, A. Rieder, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 583–591.
- [21] A. Rieder, B. Kräutler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9050–9051.
- [22] D. Gust, T. A. Moore in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 8 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Elsevier Science, Oxford, **2000**, S. 153–190.
- [23] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [24] H. Lund, M. M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, 3. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1991**.
- [25] Alle sonstigen in neuerer Zeit hergestellten einkernigen Porphyrinoide mit ausgedehnten konjugierten π -Systemen wurden entweder als farbige Verbindungen beschrieben oder konnten aus den Daten als solche abgeleitet werden. Außerdem weisen ihre Spektren charakteristische (manchmal aufgespaltene) Soret-Banden und schwächere Q-Banden auf; siehe z.B.: a) T. Lash in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Elsevier Science Oxford, **2000**, S. 125–199; b) T. Okujima, Y. Hashimoto, G. Jin, H. Yamada, N. Ono, *Heterocycles* **2009**, DOI: COM-08-S(F)105.
- [26] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7720–7721.
- [27] C. Dekker, *Phys. Today* **1999**, 52, 22–28.
- [28] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martinez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8510–8514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358–8362.
- [29] E. Kaxiras, A. Tsolakidis, G. Zonis, S. Meng, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 218102.