

Künstliche Photosynthese

Bioinspiriertes Molekulardesign von lichtsammelnden Multiporphyrinsystemen

Myung-Seok Choi, Tomoko Yamazaki, Iwao Yamazaki und Takuzo Aida*

Stichwörter:

Dendimere · Energieumwandlung · Lichtsammelnde Systeme · Photosynthese · Porphyrinoide

Jüngste Fortschritte bei Grundlagenstudien zu Multiporphyrinsystemen geben Aufschluss über die maßgeblichen Strukturparameter für das Molekulardesign von künstlichen Lichtsammelantennen, die die radähnlichen Antennenkomplexe photosynthetischer Purpurbakterien imitieren. „Kovalente“ und „nichtkovalente“ Ansätze kamen für den Aufbau von künstlichen lichtsammelnden Multiporphyrinsystemen zum Einsatz. Diese lassen sich in die Kategorien ring-, windmühlen-, sternförmig und dendritisch einteilen, wobei insbesondere die dendritischen Multiporphyrinsysteme als vielversprechende Kandidaten gelten. Sie verfügen über einen hohen Absorptionsquerschnitt und ermöglichen einen zielgerichteten vektoriellen Energietransfer über große Entferungen. Erwartet wird, dass sich solche molekularen und supramolekularen Systeme als leistungsstarke Komponenten für die molekulare Elektronik und in photonischen Bauelementen eignen.

1. Einleitung

Die biologische Photosynthese wandelt Sonnenenergie in chemisches Potential um. Die Kristallstrukturen einiger lichtsammelnder Antennenkomplexe in photosynthetischen Purpurbakterien bestehen aus hoch symmetrischen radähnlichen supramolekularen Aggregaten, die eine große Zahl an Bakteriochlorophyllpigmenten enthalten (Abbildung 1).^[1] Diese radähnlichen chromophoren Systeme spielen eine wesentliche Rolle beim effizienten Lichteinfang und dem anschließenden Energietransfer zum Reaktionszentrum.^[2] Solche Beobachtungen führten zur Entwicklung und Untersuchung von künstlichen Lichtsammelantennen aus multiplen

Porphyrineinheiten. Ziel war es, Aufschluss über die Strukturparameter zu erhalten, die für einen vektoriellen Energietransfer über große Distanzen hin zu einem bestimmten Punkt ausschlaggebend sind. Synthetische lichtsammelnde Antennenmoleküle tragen nicht nur zum besseren Verständnis der natürlichen Photosynthese bei, sondern haben darüber hinaus ein großes Potenzial als nanoskopische Objekte für die molekulare Elektronik und Photonik, z. B. in Photoelementen, Feldeffekttransistoren und lichtemittierenden Bauelementen.^[3]

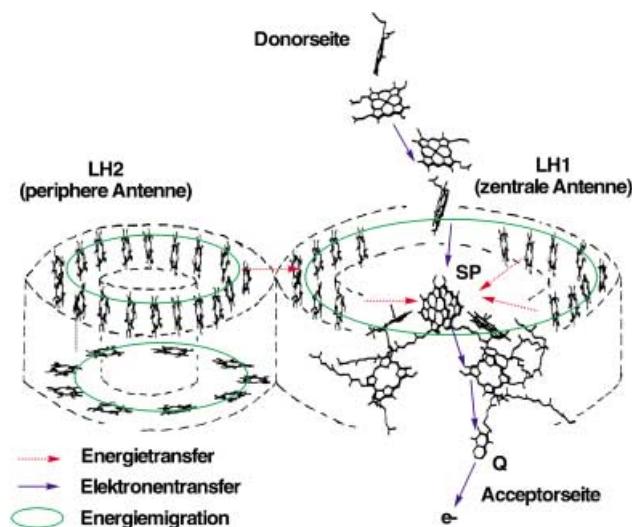


Abbildung 1. Aktive Stelle photosynthetischer Purpurbakterien.

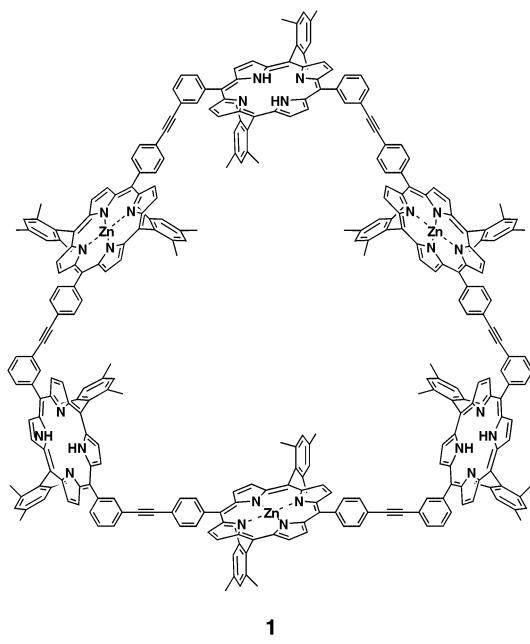
[*] Dr. M.-S. Choi, Prof. Dr. T. Aida

ERATO Nanospace Project
Japan Science and Technology Corporation (JST)
2-41 Aomi, Koto-ku, Tokyo 115-0064 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-7310
E-mail: aida@macro.t.u-tokyo.ac.jp
Dr. T. Yamazaki, Prof. Dr. I. Yamazaki
Department of Chemical Process Engineering
Graduate School of Engineering
Hokkaido University
Kita-13-Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-8628 (Japan)

Wir konzentrieren uns in diesem Kurzaufsatz auf neuere „kovalente“ (molekulare) und „nichtkovalente“ (supramolekulare) Strategien zum Design von lichtsammelnden Multiporphyrinsystemen. Diese umfassen ring-, stern-, windmühlenförmige und dendritische Architekturen. Besonderes Augenmerk gilt der Geometrieabhängigkeit der photochemischen Eigenschaften.

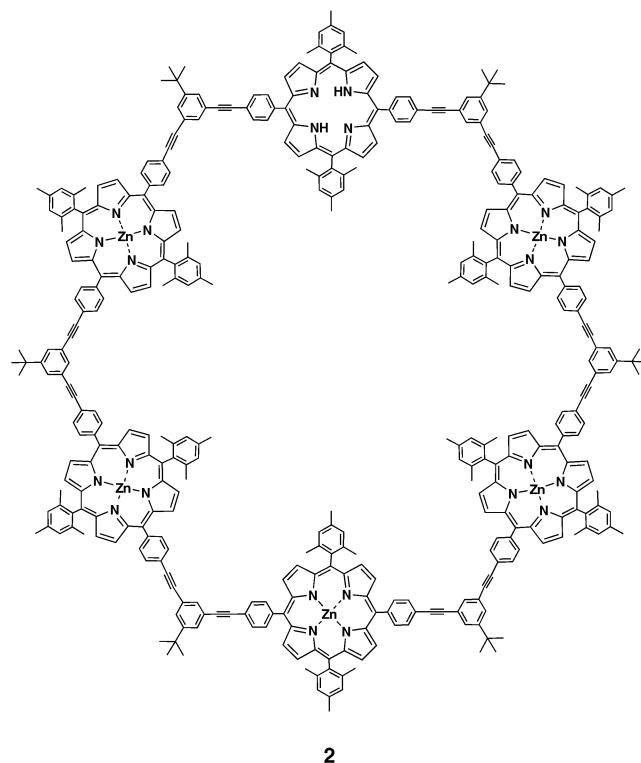
2. Ringförmige Lichtsammelantennen

Ringförmige Multiporphyrinsysteme^[4] sind interessante Kandidaten für künstliche Lichtsammelantennen, die strukturelle Aspekte radähnlicher chromophorer Aggregate in photosynthetischen Purpurbakterien imitieren sollen. Das cyclische Hexamer **1**, bestehend aus einer alternierenden



Anordnung von Zinkporphyrinen (P_{Zn}) und der entsprechenden freien Base (P_{FB}), wurde durch Pd-katalysierte Kupplung des Zinkkomplexes von Bis(4-ethinylphenyl)porphyrin mit

unkomplexiertem Bis(3-iodphenyl)porphyrin in Gegenwart eines Templatmoleküls synthetisiert.^[5] Laut zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie hat der photochemisch angeregte Singulettzustand der P_{Zn} -Einheiten eine Lebensdauer (τ) von 17 ps. Daraus wurde die Geschwindigkeitskonstante des P_{Zn} - P_{FB} -Energietransfers (k_{ENT}) zu $2.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und die Quantenausbeute (Φ_{ENT}) zu 99 % bestimmt. Das aus fünf P_{Zn} -Einheiten und einer P_{FB} -Einheit aufgebaute cyclische Hexamer **2**



zeigt demgegenüber eine Quantenausbeute von nur 40 %.^[6] Die Vorteile von ringförmigen gegenüber linearen Chromophoren beim intramolekularen Energietransfer wurden in der Literatur diskutiert,^[7] ein vektorieller Energietransfer entlang des Ringsystems konnte bislang aber nicht realisiert werden.



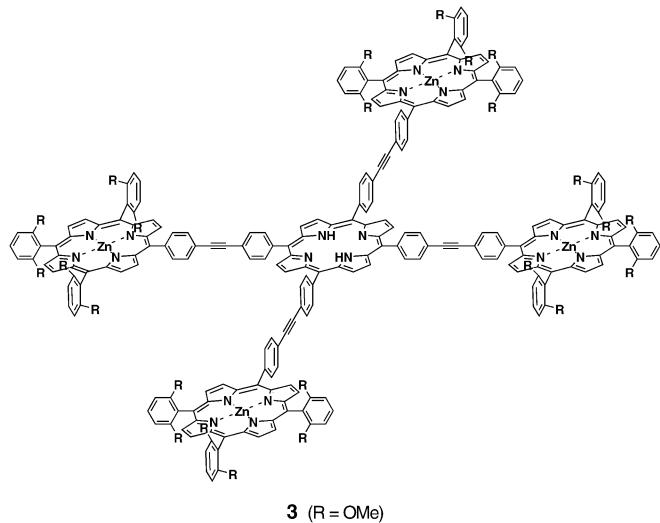
Takuzo Aida, geboren 1956, promovierte 1984 in Polymerchemie an der Universität Tokio, wo er anschließend seine akademische Laufbahn fortsetzte und 1996 zum Full Professor am Department of Chemistry and Biotechnology ernannt wurde. Seine Forschungsinteressen umfassen die makromolekulare Synthese mit mesoporösen anorganischen Materialien, die photo- und supramolekulare Chemie dendritischer Makromoleküle und die Fertigung nanoskopischer Materialien. 1996 wurde er in das JST-Projekt „Fields and Reactions“ aufgenommen, 2000 wurde er Leiter des ERATO-Projekts „Nanospace“.



Myung-Seok Choi, geboren 1968 in Korea, promovierte 2002 an der Universität Tokio und war anschließend am ERATO-Projekt „Nanospace“ beteiligt. Seit 2003 ist er am Fusion Domain Laboratory bei Sony beschäftigt. Seine Forschungsinteressen umfassen das Design von dendritischen Makromolekülen mit molekularen und supramolekularen Ansätzen.

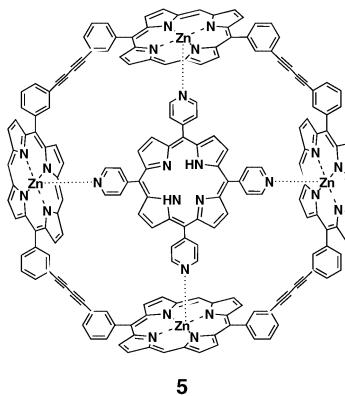
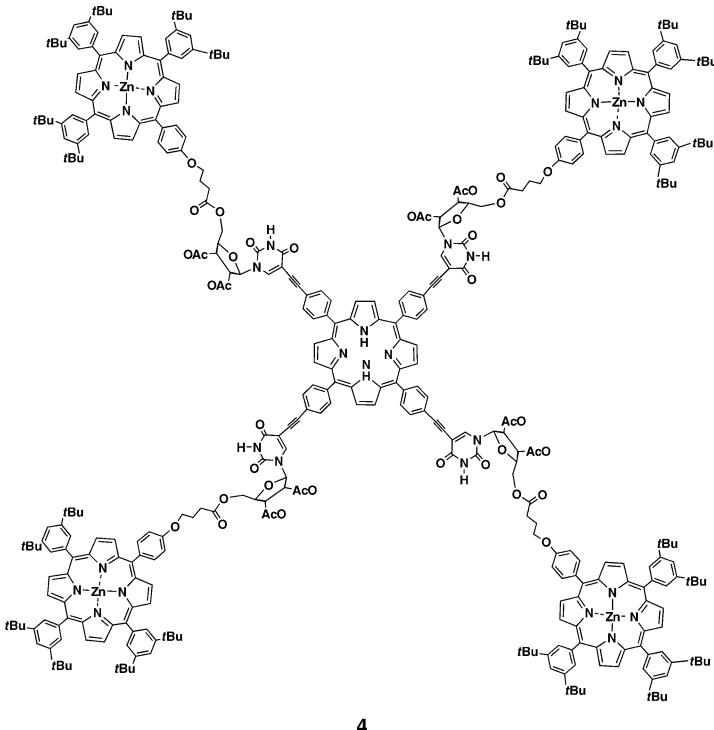
3. Sternförmige Lichtsammelantennen

Sternförmige Porphyrin-Pentamere, bestehend aus einem zentralen unkomplexierten Porphyrin, das von vier peripheren P_{Zn} -Einheiten umgeben ist, wurden als einfache Modelle für biologische Lichtsammelantennen umfassend untersucht. Das Pentamer **3**, eines der



ersten Beispiele für ein Multiporphyrinsystem, enthält einen Diphenylenacetylen-Spacer zur Verbrückung der P_{FB^-} - und P_{Zn} -Einheiten, der die beiden Zentren auf eine Entfernung von 20 Å bringt.^[8] Die Quantenausbeute des P_{Zn} - P_{FB^-} -Energietransfers (Φ_{ENT}) in **3** wurde mit 90 % angegeben, wobei eine schwache Donor-Acceptor-Wechselwirkung im Grundzustand eine Rolle spielt.^[9] Verbindung **4** enthält flexible Nucleosid-Spacer zwischen Energiedonor und -acceptor, was zur Folge hat, dass die P_{Zn} -Einheiten die P_{FB^-} -Einheit umhüllen und elektronisch abschirmen. Fluoreszenzspektroskopische Studien belegen, dass die P_{Zn} - P_{FB^-} -Energietransfers in **4** und **3** praktisch identisch verlaufen.^[10]

Der Einschlusskomplex **5** besteht aus einem unkomplexierten Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin, das von einem starren cyclischen Zinkporphyrin-Tetramer umgeben ist.^[11,12] Die



photochemische Anregung von **5** bei 411 nm resultiert vornehmlich in einem Elektronentransfer von den P_{Zn} -Einheiten zum eingeschlossenen P_{FB^-} -Molekül, wobei die Flu-

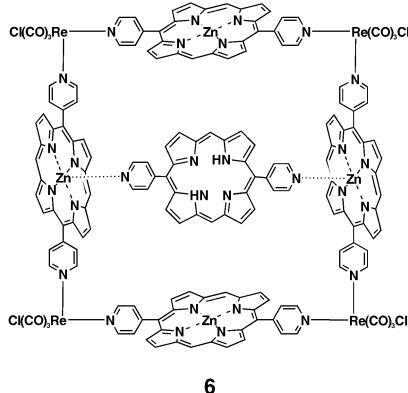


Iwao Yamazaki, geboren 1942, promovierte 1972 in Photophysik an der Universität Hokkaido und wurde dort anschließend Assistant Professor. 1980 wechselte er als Associate Professor an das Institute of Molecular Science in Okazaki, 1988 wurde er Full Professor am Department of Chemistry der Universität Hokkaido. Seine Forschungsinteressen umfassen ultraschnelle photochemische Prozesse in organisierten molekularen Systemen und ihre Anwendung bei quantenmechanischen Schaltelementen. 1990 erhielt er den Distinguished Research Award der japanischen chemischen Gesellschaft.



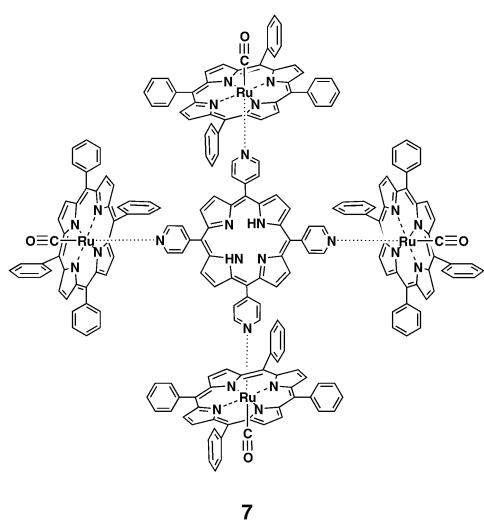
Tomoko Yamazaki, geboren 1945, graduierte in Pharmazie an der Universität Hokkaido und arbeitete dort anschließend als Forschungsassistentin am Research Institute of Applied Electricity. 1980–1988 war sie an Studien zur zeitaufgelösten Fluoreszenz molekularer Aggregate am Institute of Molecular Science beteiligt, 1988 kehrte sie an die Universität Hokkaido zurück.

reszenz der peripheren P_{Zn} -Einheiten ohne Verstärkung der P_{FB} -Emission gelöscht wird. Im Unterschied dazu führt die photochemische Anregung der P_{Zn} -Einheiten des Einschlusskomplexes **6**, eines starren Quadrats mit vier P_{Zn} -Einheiten

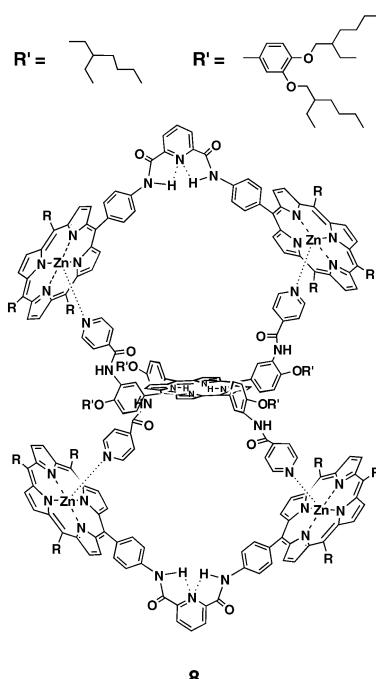


um eine zentrale P_{FB} -Einheit, zu einer Verstärkung der P_{FB} -Fluoreszenz auf Kosten der P_{Zn} -Fluoreszenz. Dieser Effekt ist das Resultat eines P_{Zn} - P_{FB} -Energietransfers.^[13]

Die orthogonale Anordnung in **7** entsteht durch axiale Koordinationswechselwirkung von Rutheniumporphyrinen



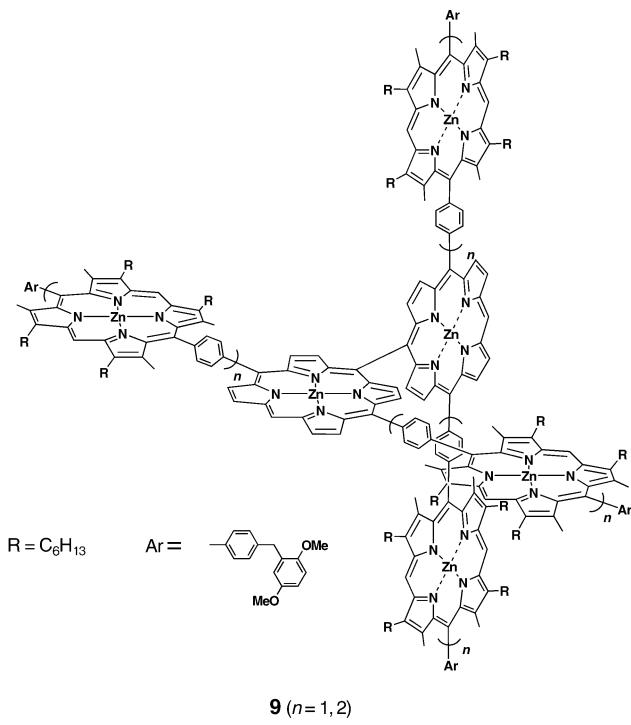
(P_{Ru}) mit unkomplexiertem Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin.^[14] Der photochemisch angeregte Singulettzustand der P_{Ru} -Einheiten wird durch den Schwermetalleffekt der Ru-Atome gestört,^[15] was in einer hoch effizienten Interkombination zum Triplettzustand resultiert (100% Quantenausbeute). Die Anregung von **7** bei 532 nm führt zu einem P_{Ru} - P_{FB} -Energietransfer unter Beteiligung des Triplettzustandes ($\Phi_{ENT}=100\%$, $k_{ENT}=10^8\text{--}10^9\text{ s}^{-1}$).^[16] Ein weiteres interessantes Multiporphyrinsystem ist das supramolekulare Aggregat **8**, dessen einzigartige dreidimensionale Architektur auf kooperative Koordinationswechselwirkungen zurückgeht.^[17] Laut zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie beträgt $k_{ENT}=2\times 10^9\text{ s}^{-1}$ und $\Phi_{ENT}=73\%$.



Sternförmige Multiporphyrinsysteme sind leistungsstarke Kandidaten für einen hoch effizienten Energietransfer. Ein Nachteil dieser Systeme ist, dass nur eine relativ geringe Zahl an chromophoren Einheiten eingebaut werden kann. Dadurch ist es nicht möglich, einen hohen Absorptionsquerschnitt zu erhalten, der zum Lichteinfang bei niedriger Photonendichte erforderlich wäre.

4. Windmühlenförmige Lichtsammelantennen

Windmühlenförmige Multiporphyrinsysteme ähneln den in Abschnitt 3 diskutierten sternförmigen Architekturen, ermöglichen aber aufgrund ihrer molekularen Struktur den Einbau einer größeren Zahl von chromophoren Einheiten, wodurch sich der Absorptionsquerschnitt vergrößern lässt. Synthetisiert wurden windmühlenähnliche multiple Zinkporphyrinsysteme mit einem *meso-meso*-gekoppelten Zinkporphyrin-Dimer (**9**, $n=1, 2$) im Zentrum sowie polymere Homologe mit gitterähnlicher Architektur.^[18,19] Das zentrale P_{Zn} -Dimer in **9** hat eine etwas niedrigere Energie (2.08 eV) als die peripheren P_{Zn} -Einheiten (2.15 eV), weshalb Anregungsenergie von der Peripherie zum Zentrum fließt. Photochemische Anregung von **9** bei 540 nm (nichtselektive Anregung) führt demgemäß zu einer verstärkten Emission der *meso-meso*-gekoppelten P_{Zn} -Einheiten (651 nm) auf Kosten der Fluoreszenz der peripheren P_{Zn} -Einheiten (580 und 629 nm). Aus zeitauflösenden spektroskopischen Studien ergibt sich ein zweiphasiges Fluoreszenzabklingverhalten, das sich aus zwei exponentiellen Komponenten mit Lebensdauern von 56 ps (73%) und 1.62 ns (27%) zusammensetzt und den Fluoreszenzzerfällen der peripheren bzw. zentralen P_{Zn} -Einheiten zuordnen lässt. Die zeitauflösenden Spektren zeigen im Anfangsstadium überwiegend die Emission der peripheren P_{Zn} -Einheiten, die rasch von einer breiten Emis-



sion des zentralen P_{Zn} -Dimers verdrängt wird. Über die photochemischen Eigenschaften eines Elektronentransfer-Relaisystems aus acceptorgebundenem **9** ($n=1$) wurde berichtet.^[20]

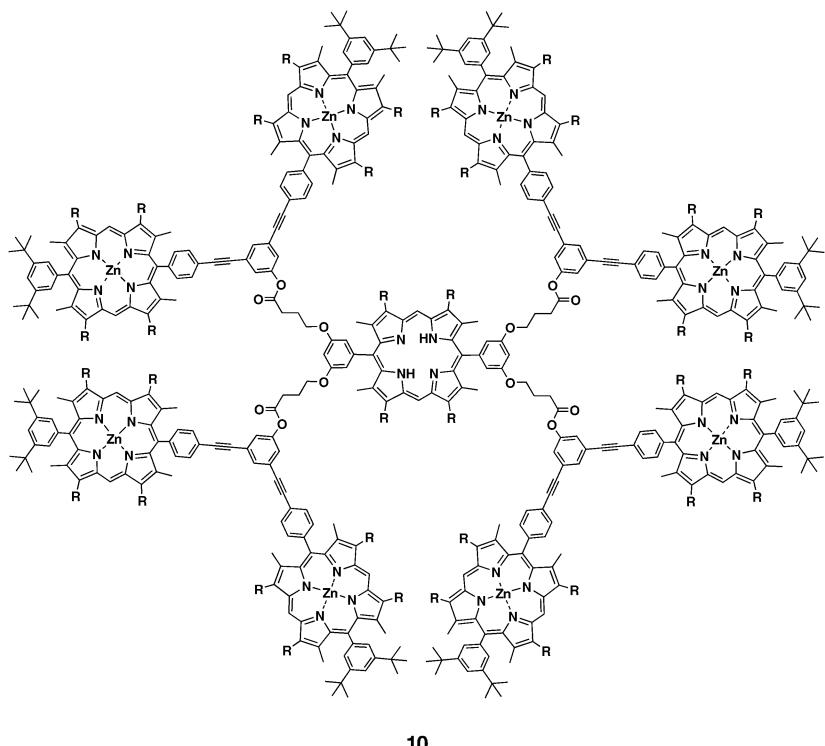
5. Dendritische Lichtsammelantennen

Im Allgemeinen hängen die Eigenschaften eines Through-Space(Förster)-Energietransfers von der Donor-Acceptor(D-A)-Entfernung r ab, wobei die Quantenausbeute mit $1/r^6$ abnimmt.^[21] Künstliche Lichtsammelantennen benötigen eine hohe Zahl an chromophoren Einheiten, um einen großen Absorptionsquerschnitt zu erzielen.^[22] Große Aufmerksamkeit als nanoskopische Lichtsammelmoleküle haben Dendrimere erlangt – hochverzweigte, dreidimensionale Makromoleküle mit regelmäßigen baumartigen Anordnungen verzweigter Einheiten.^[23,24] Solche dendritischen Architekturen sind interessante Gerüste für die dreidimensionale Positionierung einer großen Zahl von chromophoren Einheiten. Entscheidend aber ist, dass die chromophoren Einheiten miteinander kooperieren, da andernfalls die gesammelte Lichtenergie zerstreut wird und die angeregten Zustände abklingen, bevor die Energie zu einer Funktionalität gelenkt wird und z. B. eine Elektronentransferreaktion auslöst. Eine erfolgversprechende Strategie für den weitreichenden vektoriellen Energie-

transfer beruht daher auf dem Molekulardesign von „Energietrichtern“.

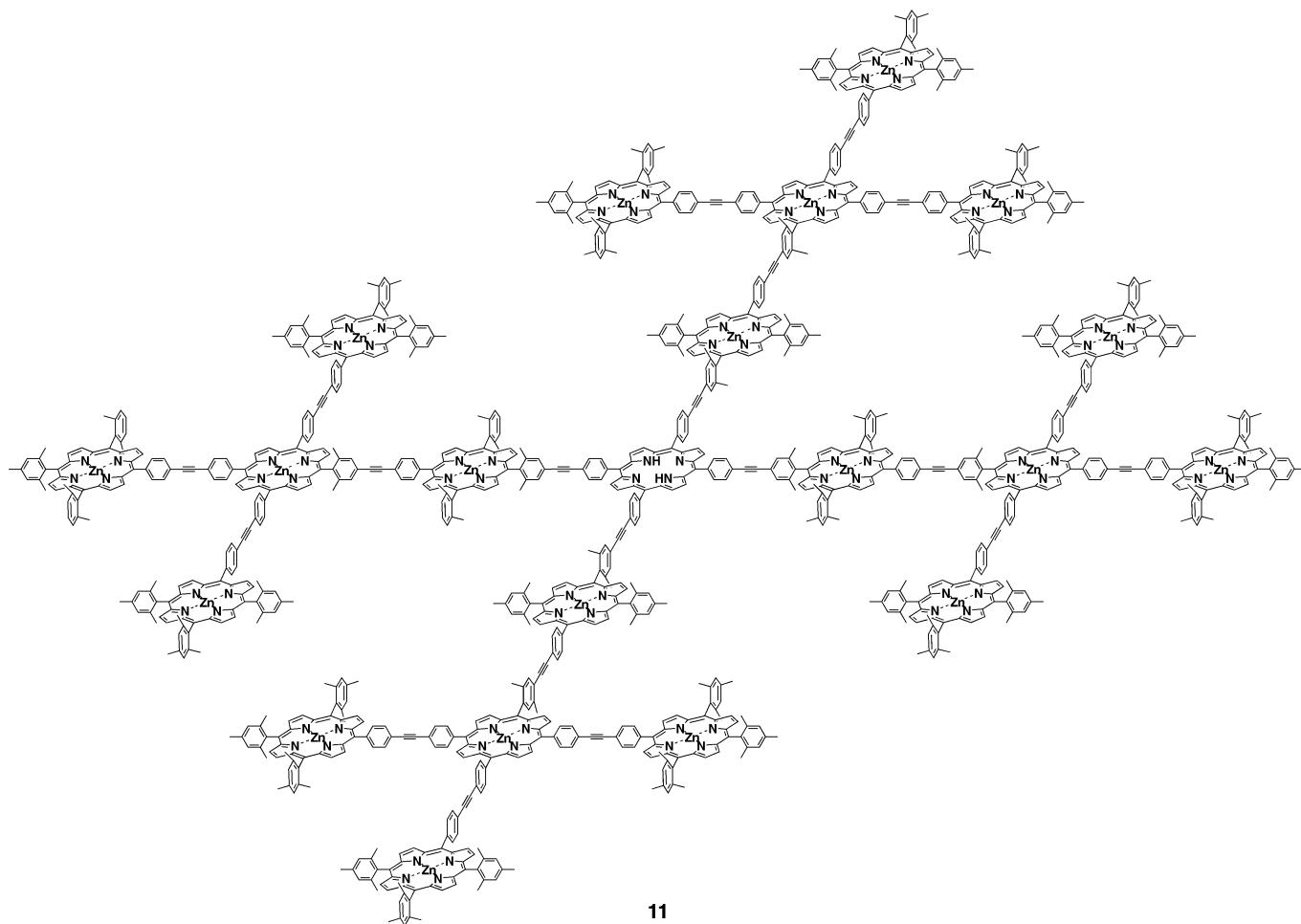
Beispiele für dendritische Multiporphyrinsysteme umfassen ein Vinylen-verknüpftes nonameres dendritisches Nickelporphyrinsystem^[25] und ein nonameres dendritisches Zinkporphyrinsystem mit Ethinylen- und Esterspacern.^[26] Das Dendrimer **10**, bestehend aus einem P_{FB} -Energieacceptor im Kern und acht peripheren P_{Zn} -Energiedonoreinheiten, wurde für photochemische Studien synthetisiert.^[27] Anregung der P_{Zn} -Einheiten von **10** resultierte in einer Fluoreszenzemission des zentralen P_{FB} -Kerns infolge eines P_{Zn} - P_{FB} -Energietransfers. Aus dem Fluoreszenzabklingprofil der P_{Zn} -Einheiten ergibt sich, dass der Energietransfer relativ langsam ist ($k_{\text{ENT}} = 9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) und eine Quantenausbeute (Φ_{ENT}) von 60 % erreicht. Die Fluoreszenzquantenausbeute des P_{FB} -Kerns in Verbindung **10** ist praktisch identisch mit der des Porphyrinmonomerkerns.

Über die Synthese eines Metallporphyrinsystems aus 21 Nickelporphyrin-Einheiten („mandala-patterned bandanna“) wurde berichtet. Die Energietransfereigenschaften konnten aufgrund der für Nickelporphyrin-Derivate charakteristischen photochemischen Inaktivität nicht untersucht werden.^[28] Solche Studien gelangen dagegen mit dem photoaktiven dendritischen Multiporphyrinsystem **11**, bestehend aus



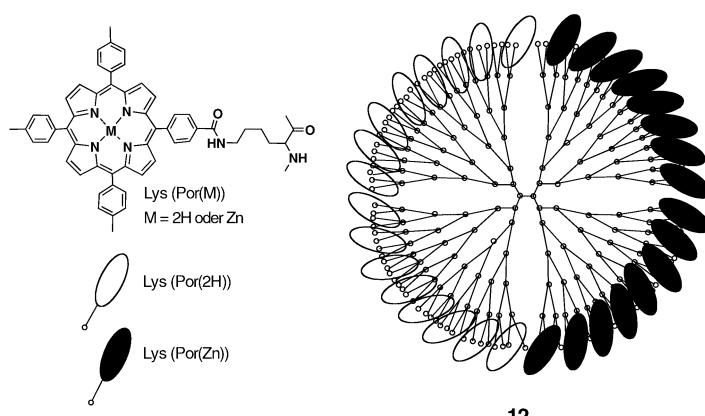
10

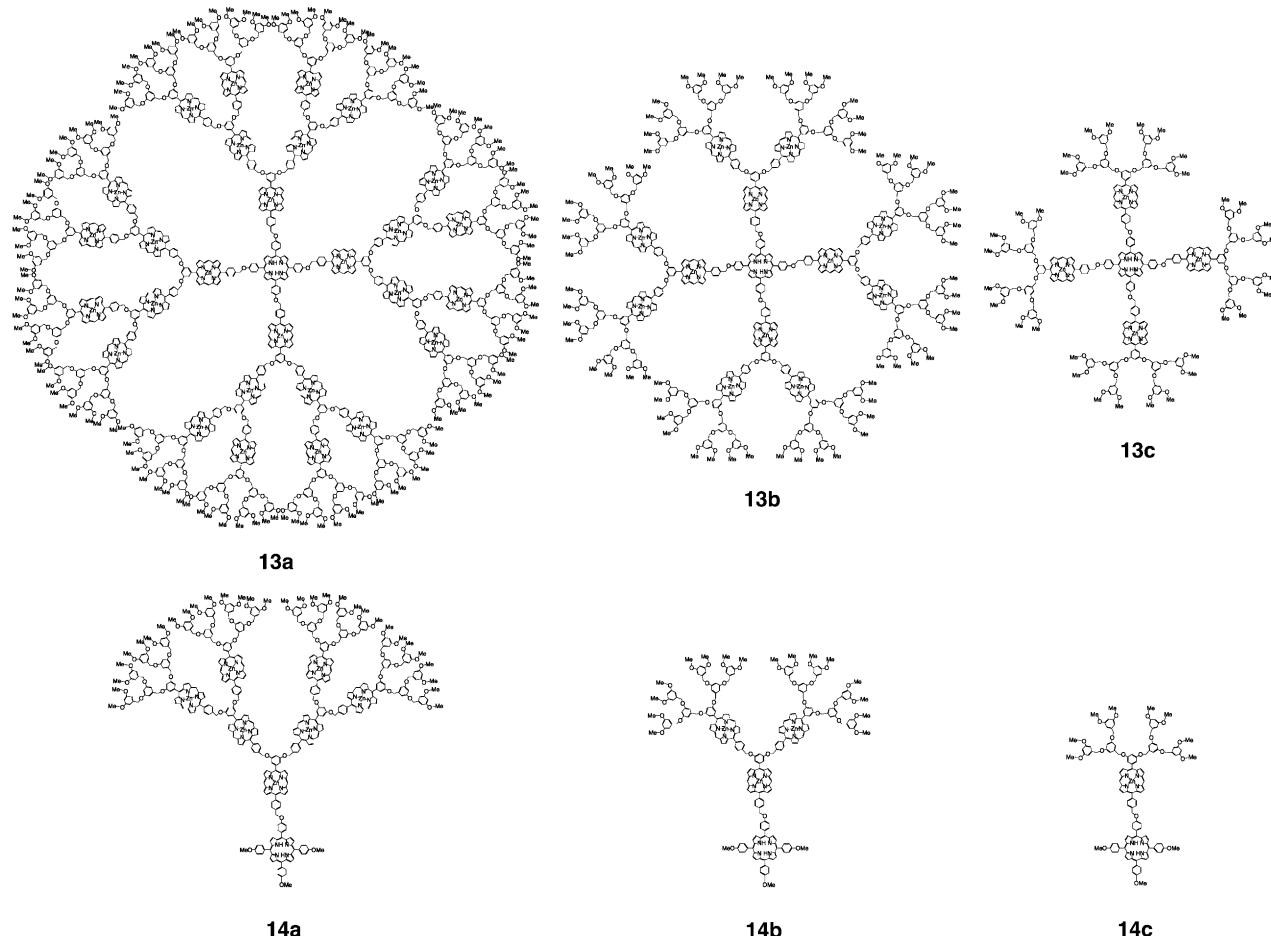
21 Porphyrin-Einheiten, die durch Diarylethinh-Linker an einen zentralen Kern von unkomplexiertem Porphyrin gebunden sind.^[29] Gemäß zeitauf lösender Absorptionsspektroskopie klingt der angeregte Singulettzustand der P_{Zn} -Einheiten ab, gefolgt von einer Absorptionsverstärkung des P_{FB} -Kerns. Die Quantenausbeute (Φ_{ENT}) des P_{Zn} - P_{FB} -Energietransfers beträgt 92 %.



Von großem Interesse sind Energietransfervorgänge auf einer Dendrimeroberfläche. Untersucht wurde das dendritische Poly(l-lysin) **12**, das sich aus zwei halbkreisförmigen Domänen aufbaut. Eine der Domänen ist an der Oberfläche von 16 P_{FB} -Einheiten, die andere von 16 P_{Zn} -Einheiten umschlossen. Fluoreszenzstudien belegen das Auftreten eines zweidimensionalen P_{Zn} - P_{FB} -Energietransfers mit einer Quantenausbeute von 43 %.^[30] Auf die photochemische Anregung einer spezifischen P_{Zn} -Einheit in **12** folgt zunächst eine Energiemigration innerhalb der P_{Zn} -Domäne, daran anschließend wird die Anregungsenergie an der Domänengrenze auf eine P_{FB} -Einheit übertragen.

Das große dendritische Multiporphyrinsystem **13a** besteht aus vier heptameren Zinkporphyrin-Keilen ($7P_{Zn}$) als Energiedonoren, die an einem zentralen P_{FB} -Kern verankert sind, der als Energieacceptor fungiert.^[31] Dieses Dendrimer sollte geeignet sein, radähnliche supramolekulare Aggregate von Bakteriochlorophyllpigmenten in biologischen Lichtsammelantennen zu imitieren. Die Anregung der P_{Zn} -Einheiten in **13a** resultiert in einem hoch effizienten P_{Zn} - P_{FB} -Energietransfer, der wiederum eine verstärkte Emission des zentralen P_{FB} -Kerns bewirkt. Im Unterschied dazu wird bei dem kegelförmigen **14a**, einem Fragment von **13a**, hauptsächlich eine Emission von den P_{Zn} -Einheiten beobachtet, während der zentrale P_{FB} -Kern nur schwach emittiert. Zeitauflösende Messungen mit **13a** zeigen, dass die Fluoreszenz der P_{Zn} -Einheiten zu Beginn ansteigt (bei 589 nm und 637 nm) und dann zugunsten einer Fluoreszenz des P_{FB} -Kerns allmählich zurückgeht. Die durchschnittliche Lebensdauer der photochemisch angeregten P_{Zn} -Einheiten in **13a** (680 ps) ist weitaus kleiner als bei **14a** (1899 ps), obwohl viele der P_{Zn} -Einheiten in **13a** sehr weit vom zentralen P_{FB} -Energieacceptorkern entfernt sind. Die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers in **13a** ($k_{ENT} = 1.04 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) ist eine Zehnerpotenz größer





als die von **14a** ($0.10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), die daraus berechneten Quantenausbeuten (Φ_{ENT}) betragen 71% (**13a**) und 19% (**14a**). Diese Zahlen belegen die entscheidende Rolle der Struktur des Chromophors beim intramolekularen Energietransfer. Aus Messungen der Fluoreszenzdepolarisation geht hervor, dass eine kooperative Energiemigration zwischen den dendritischen P_{Zn} -Einheiten den Energietransfer in **13a** erleichtert – eine zu den photochemischen Prozessen in bakteriellen Lichtsammelantennen analoge Situation.

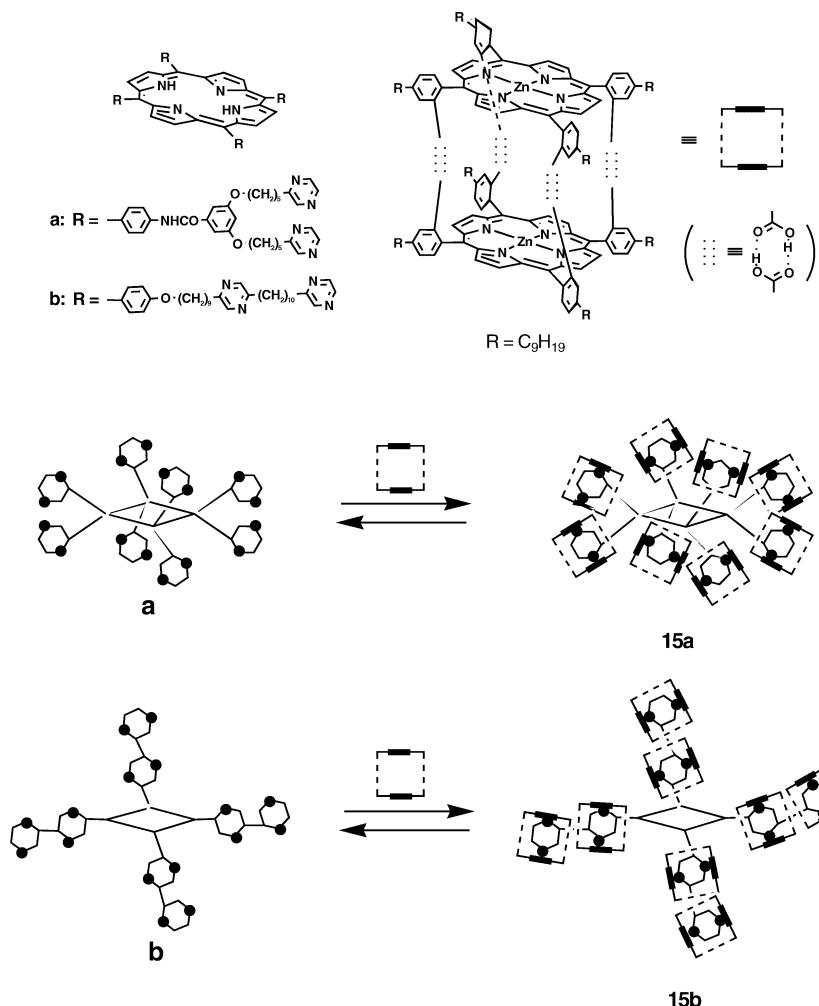
Die beiden Dendrimerserien **13a–c** und **14a–c** unterscheiden sich in der Generationsabhängigkeit ihrer photochemischen Eigenschaften.^[32] In der Reihe **14c–a** sinkt die Quantenausbeute von 86% (**14c**) auf 66% (**14b**) und 19% (**14a**), wohingegen die Energietransfereigenschaften von **13c–a** weitaus weniger von der Dendrimergeneration abhängen (**13c**: 87%, **13b**: 80%, **13a**: 71%). Die Lichtsammelaktivitäten von Multiporphyrinsystemen können anhand der molaren Absorbanzkoeffizienten der Soret-Bande (ε_{415}), multipliziert mit der Quantenausbeute des $\text{P}_{\text{Zn}}\text{-P}_{\text{FB}}$ -Energietransfers (Φ_{ENT}), quantifiziert werden. Die Lichtsammelaktivität von **13a–c** wird mit steigender Generation der dendritischen Keile beträchtlich größer; z.B. ist das Produkt $\varepsilon_{415}\Phi_{\text{ENT}}$ für **13a** zehnmal größer als für **14c**. In der Reihe **14a–c** sind die Unterschiede wesentlich geringer, und $\varepsilon_{415}\Phi_{\text{ENT}}$ hängt kaum von der Generation ab. Ähnlich wie biologische erfordern somit auch dendritische Lichtsammel-

antennen eine bestimmte Molekülgeometrie, um eine hohe Energietransferaktivität zu erzielen.

Supramolekulare Varianten von dendrimerähnlichen Lichtsammelkomplexen wurden beschrieben. Ein wasserstoffverbrücktes cyclisches Zinkporphyrin-Dimer (2P_{Zn}) bildet durch Metall-Ligand-Koordination nonamere und heptadecamere Multiporphyrinsysteme (z.B. **15a**),^[33,34] bestehend aus einem zentralen Kern von unkomplexiertem Porphyrin und verankerten Pyrazinarmen (P_{FB}). Der Energietransfer findet mit einer Quantenausbeute von 80% bei Anregung der $^2\text{P}_{\text{Zn}}$ -Einheiten statt und resultiert in der Fluoreszenzemission des inneren P_{FB} -Kerns.^[34] Das unverzeigte Derivat **15b** zeigt eine geringere Quantenausbeute von nur 55%, was erneut die entscheidende Rolle der Geometrie für einen effizienten Energietransfer belegt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die künstliche Photosynthese ist eines der ultimativen Ziele in der Wissenschaft und Technologie des 21. Jahrhunderts. Eine erfolgversprechende Strategie hierfür ist die Integration einer Lichtsammelantenne in ein Elektronentransfer-Relaisystem, das eine langlebige Ladungstrennung ermöglicht. Künstliche Lichtsammelantennen erfordern ein Molekulardesign, mit dem der Einbau einer großen Zahl an



chromophoren Einheiten gelingt – die entscheidende Voraussetzung für einen großen Absorptionsquerschnitt zum Lichteinfang bei niedriger Photonendichte. Die Chromophore müssen zudem effizient kooperieren, sodass die gesammelte Lichtenergie über eine große Distanz zu einem bestimmten Punkt gelenkt werden kann. Ein dreidimensionales Molekulardesign ist hierbei essenziell.

Die hier präsentierten Multiporphyrinsysteme zum Einfang von sichtbarem Licht lassen sich nach ihrer Molekülgeometrie in vier Kategorien einteilen. Am vielversprechendsten erscheinen die dendritischen Gerüste, die mit ihrer dreidimensionalen Anordnung einer großen Zahl von kooperierenden Chromophoren als ausgezeichnete „Energierichter“ fungieren und so einen vektoriellen Energietransfer ermöglichen. Künftige Forschungen in diese Richtung dürften auf die Integration dieser künstlichen Antennen in Elektronentransfer-Relaisysteme abzielen. Weitere potenzielle Anwendungen betreffen Solarzellen, lichtemittierende Materialien, Sensorsysteme und viele andere elektronische und photonische Nanobaulemente, deren Funktion auf der Umwandlung von Lichtenergie in chemisches Potential beruht.

Eingegangen am 2. Mai 2003 [M1665]
Übersetzt von Dr. Andrea Drögmüller, Mannheim

- [1] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517; b) S. Karrasch, P. A. Bullough, R. Ghosh, *EMBO J.* **1995**, 14, 631; c) T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 381.
- [2] a) X. Hu, A. Damjanovic, T. Ritz, K. Schulten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 5935; b) A. M. V. Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *Science* **1999**, 285, 400.
- [3] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40.
- [4] a) G. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 293; b) C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337; c) H. A. M. Biemans, A. E. Rowan, A. Verhoeven, P. Vanoppen, L. Latterini, J. Foekema, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, F. C. de Schryver, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11054; d) K. Chichak, N. R. Brand, *Chem. Commun.* **2000**, 1211; e) R. Takahashi, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2372.
- [5] J. Li, A. Ambroise, S. I. Yang, J. R. Diers, J. Seth, C. R. Wack, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8927.
- [6] O. Mongin, A. Schuwey, M. A. Vallot, A. Gossauer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8347.
- [7] P. G. Van Patten, A. P. Shreve, J. S. Lindsey, R. J. Donohoe, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4209.
- [8] S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519.
- [9] J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Prathapan, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10578.
- [10] N. Solladié, M. Gross, J.-P. Gisselbrecht, C. Sooambar, *Chem. Commun.* **2001**, 2206.
- [11] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 907.
- [12] S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1096.
- [13] R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422.
- [14] E. Alessio, M. Macchi, S. Heath, L. G. Marzilli, *Chem. Commun.* **1996**, 1411.
- [15] C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344.
- [16] A. Prodi, M. T. Indelli, C. J. Kleverlaan, F. Scandola, E. Alessio, T. Gianferrata, L. G. Marzilli, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2668.
- [17] R. A. Haycock, A. Yartsev, U. Michelsen, V. Sundström, C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3616.
- [18] A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3023.
- [19] A. Nakano, T. Yamazaki, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3254.
- [20] A. Nakano, A. Osuka, T. Yamazaki, Y. Nishimura, S. Akimoto, I. Yamazaki, A. Itaya, M. Murakami, H. Miyasaka, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3134.

- [21] a) T. Förster, *Z. Naturforsch. A* **1949**, *4*, 321; b) T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
- [22] a) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMango, M. J. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105; b) R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11166.
- [23] a) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [24] a) G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354; b) C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635; c) A. Bar-Haim, J. Klafter, R. Kopelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6197; d) D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454; e) S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3310; f) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26; g) D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895; h) S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1422; i) A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- [25] D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.* **1996**, 1657.
- [26] C. C. Mak, N. Bampas, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3020.
- [27] C. C. Mak, D. Pomeranc, M. Montalti, L. Prodi, J. M. K. Sanders, *Chem. Commun.* **1999**, 1083.
- [28] K. Sugimura, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1193.
- [29] M. R. Benites, T. E. Johnson, S. Weghorn, L. Yu, P. D. Rao, J. R. Diers, S. I. Yang, C. Kirmaier, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 65.
- [30] N. Maruo, M. Uchiyama, T. Kato, T. Arai, H. Akisada, N. Nishino, *Chem. Commun.* **1999**, 2057.
- [31] M.-S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki, I. Yamazaki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3194.
- [32] M.-S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki, I. Yamazaki, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2668.
- [33] Y. Kuroda, K. Sugou, K. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7833.
- [34] K. Sugou, K. Sasaki, K. Kitayama, T. Iwaki, Y. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1182.