

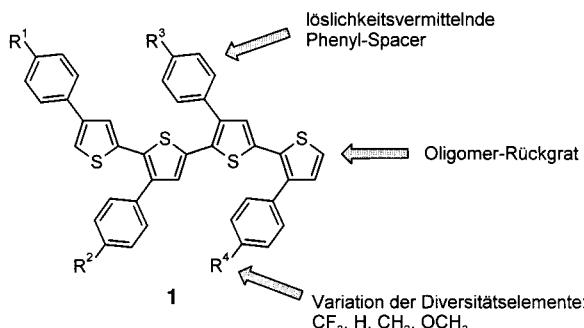
## Einzelsubstanzbibliotheken organischer Materialien: von der kombinatorischen Synthese konjugierter Oligomere zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen\*\*

Christoph A. Briehn, Marc-Steffen Schiedel, Eva M. Bonsen, Wolfgang Schuhmann und Peter Bäuerle\*

Die Entwicklung neuer Materialien wird häufig erheblich durch einen zeitaufwändigen Synthese- und Evaluierungsprozess erschwert. Dies gilt im Besonderen für  $\pi$ -konjugierte Oligomere, die als Modellverbindungen für leitfähige Polymere dienen und darüber hinaus selbst als Materialien Verwendung finden.<sup>[1]</sup> Es werden also neue Techniken und Strategien benötigt, die eine rasche und effiziente Herstellung wie auch Evaluierung der Verbindungen gestatten. Kombinatorische Strategien, die für die „Hochgeschwindigkeitssynthese“ und das Hochdurchsatz-Screening von Pharmazeutika entwickelt wurden, sollten zur Überwindung dieser Engpässe im Materialforschungssektor einen entscheidenden Beitrag leisten können.<sup>[2]</sup> Des Weiteren eröffnet eine durch kombinatorische Methoden beschleunigte Generierung von Datensätzen und deren Umwandlung in Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neue Wege zu einem rationalen Design von Materialien.

Während sich die meisten kombinatorischen Ansätze in der Materialforschung auf die Entwicklung von anorganischen Festkörpermaterialien, Polymeren und Katalysatoren konzentrieren,<sup>[3]</sup> berichten wir hier und in der voranstehenden Zuschrift<sup>[4]</sup> über die Entwicklung kombinatorischer Strategien zur Herstellung von organischen Materialien. Gegenstand dieser Arbeit ist die kombinatorische Synthese und das Screening von Oligothiophenen, einer der am häufigsten untersuchten Klassen  $\pi$ -konjugierter Oligomere.<sup>[5]</sup> Die Strategie umfasst sämtliche Stufen des kombinatorischen Entwicklungsprozesses: Design der Zielstruktur, Entwicklung von Synthesestrategien, effiziente Synthese der Bibliothek und deren Reinigung, Screening, Datenanalyse. Unsere Bemühungen richteten sich auf regioregulär Kopf-Schwanz-verknüpfte Quater(3-arylthiophene) als Zielstruktur (Sche-

ma 1). Diese arylsubstituierten Oligomere sind wegen ihrer definierten Struktur neben den bereits intensiv untersuchten Oligo(3-alkylthiophenen) hervorragende Modellverbindungen für die polydispersen Poly(3-arylthiophene) und Poly(3-alkylthiophene).<sup>[6]</sup> Letztere werden bereits erfolgreich als aktive Komponente in elektronischen Bauelementen wie



Schema 1. Unsere Zielstruktur: Quater(3-arylthiophene) **1**.

organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt.<sup>[7]</sup> Die Oligothiophene **1** tragen in den 3-Positionen der Thiophen-Untereinheiten Phenylgruppen, die in *para*-Stellung mit vier Substituenten unterschiedlicher elektronischer Natur ( $R = CF_3, H, CH_3, OCH_3$ ) als Diversitätselemente substituiert sind. Der Phenyl-Spacer sollte zum einen die Löslichkeit der Oligomere erhöhen, zum anderen die elektronische Kommunikation zwischen den Diversitätselementen und dem Oligomer-Rückgrat gewährleisten. Durch die vier Diversitätssubstituenten sollte die elektronische Struktur des Quaterthiophens beeinflussbar sein, ohne dass sich die weitgehend durch die Phenylgruppen bestimmte Gesamtgeometrie des Moleküls wesentlich ändert. Die Zielstruktur **1** sollte demnach eine systematische Untersuchung der Substituenteneinflüsse auf die Energieniveaus der Molekülorbitale und die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen.

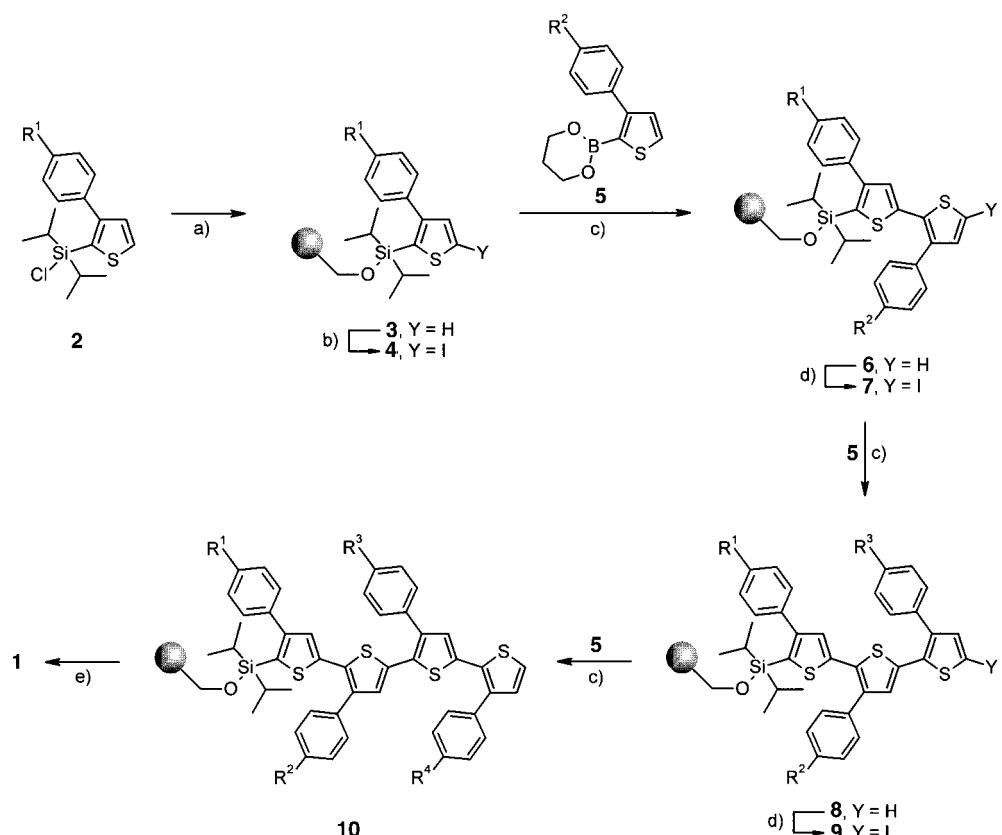
Wie bereits von mehreren Arbeitsgruppen gezeigt wurde, bietet sich die Festphasensynthese in besonderer Weise für die Herstellung von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren an, da gegenüber der Synthese in Lösung der Reinigungsaufwand minimiert und die Gesamtausbeute maximiert werden kann.<sup>[8]</sup> Die Synthese der Quater(3-arylthiophene) **1** basiert auf der von uns kürzlich beschriebenen Festphasensynthese eines regioregulär Kopf-Schwanz-verknüpften Quater(3-*p*-tolylthiophens)<sup>[8e]</sup> und ist in Schema 2 wiedergegeben.

Zunächst wird durch Reaktion eines (Chlorsilyl)thiophens **2** mit Hydroxymethyl-substituiertem Polystyrol der erste der vier Arylthiophenreste über einen „spurlosen“ Silyllinker an die Polymermatrix gebunden. Anschließend wird das konjugierte  $\pi$ -System durch eine iterative Sequenz aus Iodierung und Suzuki-Kreuzkupplung mit einem Thienylboronsäureester **5** verlängert. Während sich für die Iodierung des harzgebundenen Thiophens **3** zu **4** die Metallierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und die anschließende Umsetzung mit Iod als besonders geeignet erwiesen, konnten die iodierten Bi- und Terthiophene **7** bzw. **9** durch eine Mercurrierungs-Ioddemercurierungs-Reaktion selektiv erhalten werden. Für die Kreuzkupplungen zu den Dimeren **6**, Trimeren **8**

[\*] Prof. Dr. P. Bäuerle, Dr. C. A. Briehn, Dipl.-Chem. M.-S. Schiedel  
Abteilung Organische Chemie II (Organische Materialien und Kombinatorische Chemie)  
Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-502-2840  
E-mail: peter.baeruerle@chemie.uni-ulm.de  
Dr. E. M. Bonsen, Prof. Dr. W. Schuhmann  
Analytische Chemie – Elektroanalytik & Sensorik  
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, dem BMBF und der DFG (Schu 929/5-1) unterstützt; C.A.B. dankt für ein Kekulé-Stipendium. Weiterhin möchten wir Prof. V. Austel, Universität Ulm, für wertvolle Diskussionen und der Fa. Boehringer Ingelheim Pharmaceuticals Inc., Ridgefield (USA), für die apparative Unterstützung danken.

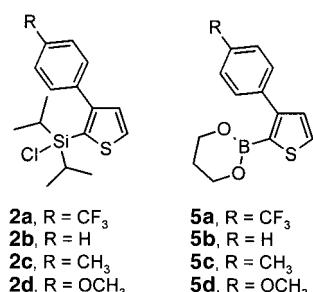
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Festphasensynthese der Quater(3-arylthiophene) **1**: a) Hydroxymethyl-substituiertes Polystyrol, Imidazol, Dimethylformamid (DMF), 20 °C; b) 1. LDA, THF, -60 °C; 2. I<sub>2</sub>; c) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], THF/H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; d) 1. Hg(OCOC<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C; 2. I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; e) 10-proz. TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C. Ausgewählte spektroskopische Daten einiger der Verbindungen **1** sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

und Tetrameren **1** wurde [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Katalysator eingesetzt. Schließlich wurden die Quaterthiophene **1** durch Protodesilylierung mit 10-proz. Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan vom Harz abgespalten.

Zur Einführung von Diversität wurden die (Chlorsilyl)-thiophene **2a-d** und die Thienylboronsäureester **5a-d** hergestellt. Diese Synthesebausteine sind in Anlehnung an beschriebene Verfahren<sup>[8e]</sup> aus den entsprechenden 3-Aryl-2-



bromthiophenen in guten Ausbeuten zugänglich.<sup>[9]</sup> Bereits in den Optimierungsstudien zeigte sich deutlich der elektronische Einfluss der Diversitätselemente auf die Reaktivität der Synthesebausteine und der harzgebundenen Oligomere. Beispielsweise erforderte die stark unterschiedliche Reaktivität (und Stabilität) der Boronsäureester **5a-d** eine Anpassung der Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kreuzkupplung. Bei den Boronsäureestern **5b-d** führte der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat als Base zu nahezu vollständigen Umsätzen, während sich beim Trifluormethyl-substituierten Baustein **5a** ein Puffergemisch aus Natriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat als ausgesprochen effizient erwies.

Nach der Entwicklung und Optimierung des Syntheseprotokolls wurden für die Erzeugung der Oligomerbibliothek, die mit 256 Tetrameren sämtliche Permutationen der vier Diversitätselemente enthalten sollte, sowohl die Parallel- (für die iodierten Bithiophene **7**) als auch die „Mix-and-split“-Synthese (für die weiteren Schritte) herangezogen. Im zweiten Syntheseabschnitt wurden die einzelnen Verbindungen in Mikroreaktoren synthetisiert und mit Radiofrequenzkodierungen gekennzeichnet.<sup>[10]</sup>

Nachdem eine Testbibliothek aus 16 Oligomeren erfolgreich hergestellt worden war, wurde eine 256 Oligomere umfassende Quaterthiophenbibliothek synthetisiert. Da die Reinheit der Verbindungen eine zwingende Voraussetzung für ein aussagekräftiges Screening ist, wurden sämtliche Verbindungen einer automatisierten präparativen Reinigung

durch HPLC unterzogen.<sup>[11]</sup> Erfreulicherweise ließen sich nahezu alle Oligomere (243 von 256) im Milligramm-Maßstab reinigen (Reinheit > 98%). Zusätzlich konnte die Identität sämtlicher Verbindungen durch eine angeschlossene Massendetektion bestätigt werden. Man isolierte die Quaterthiophene in Gesamtausbeuten von 2–51%, die jedoch nicht so sehr die Umsätze der einzelnen Reaktionsstufen widerspiegeln, als vielmehr die bei der HPLC-Reinigung aufgetretenen Trennprobleme anzeigen. Nach der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Analyse einiger ausgewählter Rohprodukte lag der Gesamtumsatz zu den gewünschten Quaterthiophenen – weitgehend unabhängig von den jeweils eingesetzten Synthesebausteinen – durchweg zwischen 40% und 55%, was einem durchschnittlichen Umsatz von 89–93% pro Reaktionsschritt entspricht.

Im Hinblick auf die technische Bedeutung  $\pi$ -konjugierter Oligomere und der entsprechenden Polymere sind Untersuchungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Das Screening der gereinigten Oligomere mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie sollte das Aufstellen von umfassenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen, mit deren Hilfe die Eigenschaften ähnlicher Oligomer- und Polymersysteme abgeschätzt werden können. Das Screening anhand der optischen Eigenschaften der Oligomerbibliothek zeigte nur eine marginale Beeinflussung der Absorptions- ( $\lambda_{\text{abs}} = 381–392 \text{ nm}$ ) und Emissionsmaxima ( $\lambda_{\text{em}} = 492–518 \text{ nm}$ ). Mit steigendem elektronenschiebendem Cha-

rakter der Substituenten trat allerdings eine geringfügige Vergrößerung der optischen Energielücke ( $\Delta E = 2.71 - 2.74$  eV) und der damit korrelierenden Energiedifferenz der Grenzorbitale auf.

Zusätzlich wurden die elektronischen Auswirkungen der Arensubstuenten auf die relative Lage der Grenzorbitale durch Cyclovoltammetrie bestimmt. Um den Zeitaufwand für Probenvorbereitung und Messung zu verringern und damit den Probendurchsatz zu erhöhen, wurde das Messverfahren automatisiert. Die entwickelte Messapparatur ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt und besteht im Wesentlichen

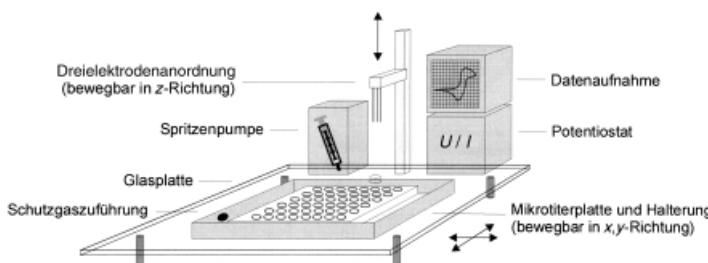


Abbildung 1. Apparatur zur automatisierten Cyclovoltammetrie.

aus einer Mikrotiterplatte, die als Array von elektrochemischen Zellen verwendet wird, einer Dreielektrodenanordnung (Pt-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode und Ag/AgCl-Referenzelektrode), einem Lösungsmittel-Dispenser, einem Potentiostaten und einem Computer zur Steuerung und Datenaufnahme. Um die Zellen der Mikrotiterplatte präzise unter der Elektrodenanordnung positionieren zu können, wurde die Mikrotiterplatte auf einem in  $x,y$ -Richtung beweglichen Tisch und die Elektrodenanordnung an einer in  $z$ -Richtung beweglichen Halterung befestigt. Eine Steuersoftware<sup>[12]</sup> ermöglichte die sequentielle Positionierung der Elektroden in den Zellen der Mikrotiterplatte, das Zudosieren des Leitsalz enthaltenden Lösungsmittels<sup>[13]</sup> unter Ausschluss von Luftsauerstoff mit einer seriell gesteuerten Spritzenpumpe und – nach einer vordefinierten Wartezeit zum Lösen der jeweiligen Substanz – deren cyclovoltammetrische Untersuchung. Die Messdaten wurden für jedes Voltammogramm in einer eigenen Datei gespeichert.

Die aus den Cyclovoltammogrammen gewonnenen Daten lieferten wertvolle Informationen über die Beeinflussung der Redoxpotentiale durch die Arensubstuenten. Die ersten Oxidationspotentiale  $E_1^0$  erstreckten sich über einen relativ großen Bereich von 0.42–0.68 V,<sup>[14]</sup> wobei elektronenaffinere Substituenten höhere Oxidationspotentiale zur Folge hatten. Dieser allgemeine Trend ist in einem farbkodierten Diagramm verdeutlicht (Abbildung 2). Eine ähnliche Abhängigkeit von der elektronischen Natur der Substituenten wurde für die zweiten Oxidationspotentiale  $E_2^0$  beobachtet, die sich zwischen 0.78 V und 0.90 V bewegen.

Die Korrelation der voltammetrisch bestimmten Redoxpotentiale mit einem Substituentendeskriptor  $\Sigma\sigma_p^+$ , der als Summe der Hammett-Konstanten  $\sigma_p^+$  der einzelnen Substituenten definiert wurde,<sup>[15]</sup> ermöglichte eine detailliertere Analyse der Substituenteneffekte. Dieser Deskriptor, der die

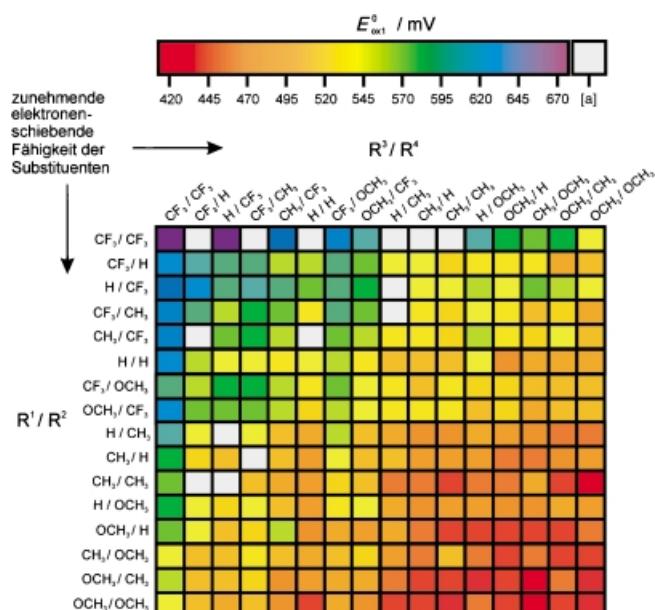


Abbildung 2. Farbkodierte Darstellung der ersten Oxidationspotentiale  $E_1^0$  der Quaterthiophene **1**. Die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  sind entlang der Ordinate, die Substituenten  $R^3$  und  $R^4$  entlang der Abszisse aufgetragen. [a] Wegen nicht ausreichender Substanzreinheit nicht bestimmt.

elektronischen Beiträge der einzelnen Substituenten numerisch beschreibt, ist in Abbildung 3 gegen die ersten und zweiten Oxidationspotentiale der Quaterthiophene aufgetragen.<sup>[16]</sup> Es lässt sich in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen ihm und den Redoxpotentialen erkennen.

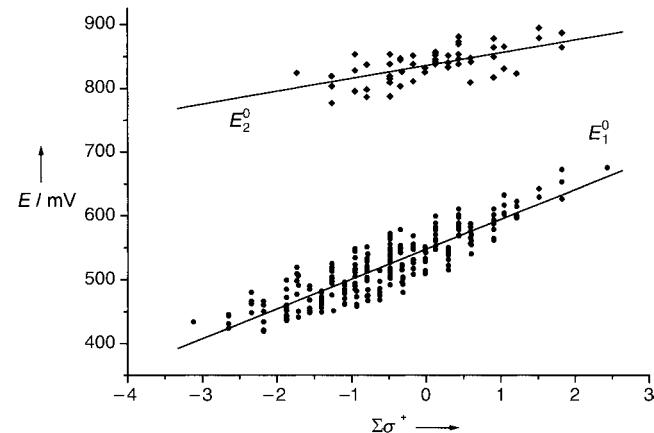


Abbildung 3. Auftragung der Oxidationspotentiale  $E_1^0$  und  $E_2^0$  der Quaterthiophene **1** gegen den Substituentendeskriptor  $\Sigma\sigma_p^+$ .

Während die Potentiale weitgehend die Elektronenaffinität der vier Substituenten widerspiegeln, deuten die Steigungen der eingezeichneten Trendlinien die Suszeptibilität der Oxidationspotentiale für den elektronischen Einfluss der Substituenten an.<sup>[17]</sup> Das erste Oxidationspotential wird demnach stärker durch die elektronische Natur der Substituenten beeinflusst als das zweite. Weiterhin fällt auf, dass für einige der Oligomere mit gleicher Substituentenzusammensetzung (gleichem  $\Sigma\sigma_p^+$ -Wert) die  $E_1^0$ -Werte bis zu 80 mV streuen. Dieser Sachverhalt belegt, dass die Oxidationspotentiale der

Quaterthiophene nicht nur durch die elektronische Natur der Substituenten, sondern auch durch deren Reihenfolge bestimmt werden. Schließlich wurden die elektrochemischen Energielücken ( $\Delta E = 2.84 - 2.91$  V; Differenz zwischen dem ersten Oxidationspotential  $E_1^0$  und dem Reduktionspotential) für einige der Quaterthiophene bestimmt,<sup>[18]</sup> wobei eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den Daten der optischen Analyse resultierte.

Die Ergebnisse dieser und der voranstehenden Arbeit<sup>[4]</sup> zeigen zweifelsfrei, dass die Prinzipien der kombinatorischen Chemie für die Entwicklung organischer Materialien herangezogen werden können. Der stufenweise Aufbau der Oligomere durch die Synthese an der Festphase und das anschließende Screening anhand der optischen und elektrochemischen Eigenschaften ermöglichen die Bereitstellung eines großen Datensatzes, der die Ableitung wertvoller Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erlaubt. Die Substitution mit den elektronisch unterschiedlichen Diversitätselementen eröffnet einen Zugang zu effizienter Kontrolle und Feinabstimmung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften solcher  $\pi$ -konjugierter Oligomere.

Eingegangen am 25. Juli 2001 [Z17597]

- [1] a) *Handbook of Conducting Polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1998**; b) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] *Combinatorial Chemistry—Synthesis, Analysis, Screening* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] Übersichtsartikel zur Kombinatorik von anorganischen Festkörpermaterialien, Polymeren und Katalysatoren: a) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. 1999*, **111**, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, **38**, 2494–2532; b) S. Senkan, *Angew. Chem. 2001*, **113**, 322–341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, **40**, 312–329.
- [4] M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Angew. Chem. 2001*, **113**, 4813–4816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, **40**, 4677–4680.
- [5] P. Bäuerle in Lit. [1b], S. 105–197.
- [6] a) J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, *Chem. Mater. 1998*, **10**, 3528–3535; b) R. D. McCullough, *Adv. Mater. 1998*, **10**, 93–116.
- [7] H. Sirringhaus, J. P. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. deLeeuw, *Nature 1999*, **401**, 685–688.
- [8] a) J. C. Nelson, J. K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem. 1996*, **61**, 8160–8168; b) P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun. 1998*, 2657–2658; c) S. Huang, J. M. Tour, *J. Org. Chem. 1999*, **64**, 8898–8906; d) T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 2000*, 1211–1216; e) C. A. Briehn, T. Kirschbaum, P. Bäuerle, *J. Org. Chem. 2000*, **65**, 352–359.
- [9] **2a** (73%), **2d** (79%): 1. 3-Aryl-2-bromthiophen (Aryl = *p*-Trifluormethylphenyl bzw. *p*-Anisyl), *n*BuLi, Et<sub>2</sub>O, –70 °C; 2. Cl<sub>2</sub>Si*i*Pr<sub>2</sub>, –30 °C. **5a** (71%): 1. 2-Brom-3-(*p*-trifluormethylphenyl)thiophen, *n*BuLi, THF, –70 °C; 2. *O,O'*-Bis(2,6-dioxaborinan-1-yl)propan-1,3-diol, –70 °C; 3. BF<sub>3</sub>, –30 °C. **5d** (85%): 1. 3-(*p*-Anisyl)-2-bromthiophen, Mg, THF; 2. B(O*i*Pr)<sub>3</sub>, –70 °C; 3. H<sub>2</sub>O; 4. 1,3-Propandiol, Molekularsieb (4 Å). Die Synthesen der Verbindungen **2b,c** und **5b,c** sind in Lit. [8e] beschrieben.
- [10] Für die Mix-and-split-Synthese wurde das AccuTag-System der Firma IRORI verwendet.
- [11] Die Chromatographie erfolgte auf Normalphase (Nitrophenyl) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan als Eluent.
- [12] Die Software für die Cyclovoltammetrie sowie die Ansteuerung der Schrittmotoren (zur Positionierung der Elektroden und der Mikrotiterplatte) und des Lösungsmittel-Dispensers wurde in Visual Basic 3.0 programmiert (W.S.).
- [13] Als Elektrolyt wurde 0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet. Ferrocen wurde als interner Standard eingesetzt.
- [14] Potentiale sind auf Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>) bezogen und wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 100$  mV s<sup>–1</sup> bestimmt.
- [15] Übersichtsartikel: C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev. 1991*, **91**, 165–195; Hammett-Konstanten  $\sigma_p^+$  der Diversitätselemente: 0.61 für R = CF<sub>3</sub>, 0 für R = H, –0.31 für R = CH<sub>3</sub>, –0.78 für R = OCH<sub>3</sub>.
- [16] Ähnliche Korrelationen von Oxidationspotentialen mit Hammett-Parametern: a) D. J. Guerrero, X. M. Ren, J. P. Ferraris, *Chem. Mater. 1994*, **6**, 1437–1443; b) A.-J. Attias, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, *Chem. Mater. 2000*, **12**, 461–471.
- [17] Die Trendlinien wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt:  $E_1^0$  [V] = 0.55 + 0.047  $\Sigma \sigma_p^+$  (Korrelationskoeffizient R = 0.90, Standardabweichung 0.02 V);  $E_2^0$  [V] = 0.84 + 0.020  $\Sigma \sigma_p^+$  (R = 0.62, Standardabweichung 0.02 V).
- [18] Zur Bestimmung der elektrochemischen Energielücke wurden Cyclovoltammogramme in Acetonitril (0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) aufgenommen.

## Erster Nachweis von Peroxo- und Bis-Superoxoverbindungen des Aluminiums: FAIO<sub>2</sub> und FAIO<sub>4</sub>\*\*

Jan Bahlo, Hans-Jörg Himmel und Hansgeorg Schnöckel\*

Peroxo- und Superoxoverbindungen sind wegen ihrer Funktion als Sauerstoffüberträger in der Biologie<sup>[1]</sup> und der präparativen Chemie von großer Bedeutung.<sup>[2–4]</sup> So zeigen Vanadiumperoxokomplexe insulinomimetische Eigenschaften,<sup>[2]</sup> und entsprechende Komplexe des Rheniums finden bei der Olefinepoxidierung Verwendung.<sup>[3, 4]</sup> Ein weiteres Beispiel aus dieser Verbindungsklasse ist das Hämocyanin, das O<sub>2</sub> in Form eines  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxokomplexes binden kann.<sup>[1]</sup> Schließlich treten Peroxoverbindungen als Zwischenstufen oder Produkte bei der Oxidation von Metallen und Metallclustern auf.<sup>[5]</sup> Es ist daher von großem Interesse, neue stabile Peroxo- und Superoxoverbindungen zu isolieren. Wir berichten hier über die photolytisch induzierte Reaktion von AlF mit O<sub>2</sub> in festen Argon-Matrizes, die zu den ersten bekannten Peroxo- und Superoxoverbindungen des Aluminiums führt: FAIO<sub>2</sub> und FAIO<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup> Alle Produkte wurden IR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert, wobei auch Isotopenaustauscheffekte (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) berücksichtigt wurden. Darüber hinaus wurden quantenchemische Rechnungen sowohl mit Ab-initio- (UHF sowie in manchen Fällen MP2) als auch mit DFT-Methoden durchgeführt. Ihre elek-

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. J. Bahlo, Dr. Dr. H.-J. Himmel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76133 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Wir danken Professor R. Ahlrichs für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium (H.-J.H.).