

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,^[18] wobei eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den Daten der optischen Analyse resultierte.

Die Ergebnisse dieser und der voranstehenden Arbeit^[4] 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 ermöglichten 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 π -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 Festkörpermaterien, 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. Beechgard, 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. 1* **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, Et₂O, –70 °C; 2. Cl₂SiPr₂, –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. BF₃, –30 °C. **5d** (85 %): 1. 3-(*p*-Anisyl)-2-bromthiophen, Mg, THF; 2. B(O*i*Pr)₃, –70 °C; 3. H₂O; 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 CH₂Cl₂/*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 Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂ verwendet. Ferrocen wurde als interner Standard eingesetzt.
- [14] Potentiale sind auf Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc⁺) bezogen und wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ mVs^{–1} bestimmt.
- [15] Übersichtsartikel: C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195; Hammett-Konstanten σ_p^+ der Diversitätselemente: 0.61 für R = CF₃, 0 für R = H, –0.31 für R = CH₃, –0.78 für R = OCH₃.
- [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 Bu₄NPF₆) aufgenommen.

Erster Nachweis von Peroxo- und Bis-Superoxoverbindungen des Aluminiums: FAIO₂ und FAIO₄**

Jan Bahlo, Hans-Jörg Himmel und
Hansgeorg Schnöckel*

Peroxo- und Superoxoverbindungen sind wegen ihrer Funktion als Sauerstoffüberträger in der Biologie^[1] und der präparativen Chemie von großer Bedeutung.^[2–4] So zeigen Vanadiumperoxokomplexe insulinomimetische Eigenschaften,^[2] und entsprechende Komplexe des Rheniums finden bei der Olefinepoxidierung Verwendung.^[3,4] Ein weiteres Beispiel aus dieser Verbindungsklasse ist das Hämocyanin, das O₂ in Form eines μ - η^2 : η^2 -Peroxokomplexes binden kann.^[1] Schließlich treten Peroxoverbindungen als Zwischenstufen oder Produkte bei der Oxidation von Metallen und Metallclustern auf.^[5] Es ist daher von großem Interesse, neue stabile Peroxo- und Superoxoverbindungen zu isolieren. Wir berichten hier über die photolytisch induzierte Reaktion von AlF mit O₂ in festen Argon-Matrizes, die zu den ersten bekannten Peroxo- und Superoxoverbindungen des Aluminiums führt: FAIO₂ und FAIO₄.^[6] Alle Produkte wurden IR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert, wobei auch Isotopenaustauscheffekte (¹⁶O₂, ¹⁸O₂, ¹⁶O₂/¹⁸O₂, ¹⁶O¹⁸O) 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.).

tronischen Eigenschaften machen diese Verbindungen für eine Reihe von Anwendungen interessant.^[7] Während FAIO_2 im elektronischen Singulett-Grundzustand vorliegt,^[8] weist das FAIO_4 -Molekül einen Triplett-Grundzustand auf. Die bei FAIO_4 beobachtete Komplexbindung mit einem zweiten Sauerstoffmolekül ist ein spinerlaubter Vorgang; somit könnten Verbindungen dieses Typs auch als Zwischenstufen in Oxidationsprozessen von Bedeutung sein.

Die Reaktionen von AlF und $(\text{AlF})_2$ mit einem O_2 -Molekül resultieren in der Bildung der Peroxospezies FAIO_2 bzw. $\text{FAI}(\mu\text{-O})_2\text{AlF}$.^[9, 10] Die Anwesenheit einer dritten Spezies in Versuchen mit hohen Sauerstoffkonzentrationen zeigt, dass AlF auch ein zweites O_2 -Molekül binden kann, was zu einem Molekül mit der Summenformel FAIO_4 führt. FAIO_2 ist die dominierende Spezies in Matrices mit *niedriger* O_2 -Konzentration (1 %), während bei *hoher* O_2 -Konzentration (5–15 %) FAIO_4 dominiert.

Abbildung 1a zeigt das IR-Spektrum nach UV-Photolyse ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) einer Matrix, die AlF und 5 % $^{16}\text{O}_2$ enthält. Experimente mit verschiedenen Sauerstoffisotopomeren und -konzentrationen zeigen, dass die Signale von drei verschiedenen Reaktionsprodukten stammen. Die erste Signalgruppe bei 1077.3 und 781.8 cm^{-1} wird Produkt **1** zugewiesen, und eine zweite Gruppe bei 942.8 und 812.9 cm^{-1} stammt von Produkt **2**. Die Signale bei 892.4 und 705.3 cm^{-1} werden **3** zugeordnet. Für niedrige O_2 -Konzentrationen (1 %) dominieren die Verbindungen **1** und **2**, während bei höheren O_2 -Konzentrationen (5–15 %) die Signale von **3** stark an Intensität gewinnen. Dies deutet darauf hin, dass **1** und **2** durch Reaktionen mit einem O_2 -Molekül gebildet werden und **3** durch Reaktion mit zwei O_2 -Molekülen.

Durch $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Substitution verschieben sich die Signale für **1** zu 1063.6 und 747.9 cm^{-1} , was einem Verhältnis der $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Frequenzen von 1.0132 bzw. 1.0455 entspricht (Abbildung 1d). Für **2** werden Rotverschiebungen von 6.65 und 27.3 cm^{-1} beobachtet ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O} = 1.0065$ bzw. 1.0348). Die Absorptionen von **3** verschieben sich zu 883.7 und 689.9 cm^{-1} , woraus ein Verhältnis der $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Frequenzen von 1.0102 bzw. 1.0232 resultiert. Weitere Experimente mit 1:1-Mischungen von $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ ergaben, dass die Signale für **1** exakt den beobachteten Signalen aus den Versuchen mit reinem $^{16}\text{O}_2$ bzw. reinem $^{18}\text{O}_2$ entsprechen (Abbildung 1b). In den Versuchen mit 1:1-Mischungen von $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ lassen sich zwei Signal-Dubletts bei 942.8/936.2 und 812.9/785.6 cm^{-1} **2** zuordnen. **1** und **2** enthalten somit je eine O_2 -Gruppe. Für **3** beobachtet man im Unterschied dazu bei diesen Experimenten zusätzliche Signale, die in den Versuchen mit ausschließlich $^{16}\text{O}_2$ oder $^{18}\text{O}_2$ nicht nachgewiesen werden konnten. Nach UV-Photolyse können zwei Signalgruppen, die jeweils ein Signal-Triplett bilden, der Verbindung **3** zugeordnet werden: Das erste Triplett ist bei 892.4/887.6/883.7 cm^{-1} zu finden, das zweite bei 705.3/697.9/689.8 cm^{-1} . Aus diesem Signalmuster lässt sich schließen, dass **3** zwei O_2 -Einheiten enthält. Schließlich ergeben sich aus Versuchen mit 1:2:1-Mischungen von $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_2$ für **1** zwei Signal-Triplets bei 1077/

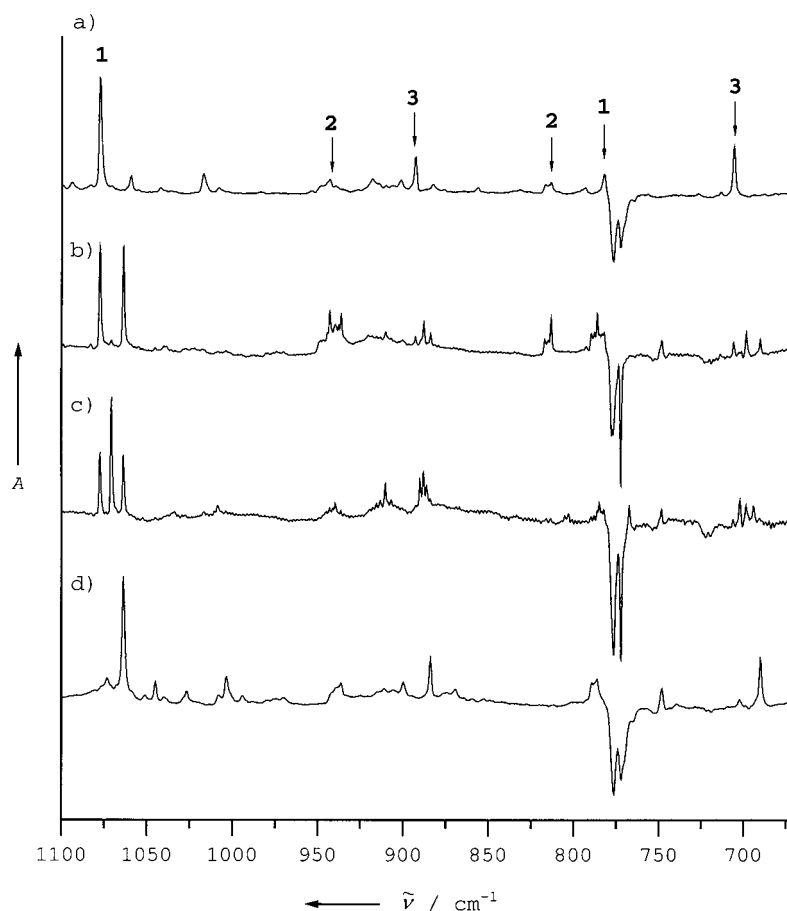


Abbildung 1. IR-Spektrum, aufgenommen nach Cokondensation von molekularem AlF mit O_2 in einer festen Argonmatrix und anschließender UV-Photolyse ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$): a) $^{16}\text{O}_2$, b) $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ (1:1-Mischung), c) $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$ (1:2:1-Mischung), d) $^{18}\text{O}_2$.

1070/1063 und 781/767/747 cm^{-1} (Abbildung 1c). Die Banden der Verbindung **2** weisen ebenfalls ein Triplett-Signalmuster auf, wobei die Signale der $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Spezies bei 939.4 und 802.7 cm^{-1} auftreten. Auch für **3** ergeben sich wieder zwei Signalgruppen, die nun aus jeweils fünf Signalen bestehen (892.4/889.7/887.6/885.9/883.7 und 705.6/701.5/697.9/693.5/689.8 cm^{-1}). Dieses Signalmuster deutet auf zwei Paare äquivalenter O-Atome hin.

Wir wollen im Folgenden den Schwerpunkt auf die Diskussion der Verbindungen **1** und **3** legen; **2** wird an anderer Stelle beschrieben.^[9] Die Experimente deuten darauf hin, dass sich **1** mit der Summenformel FAIO_2 und **3** mit der Summenformel FAIO_4 beschreiben lässt, wobei **3** als $\text{FAI}(\text{O}_2)_2$ aufzufassen ist. Die gezeigten Strukturen resultieren aus DFT-Rechnungen und repräsentieren die globalen Minima von **1** und **3**.



1 und **3** sind beide C_{2v} -symmetrisch und weisen Al-F-Abstände von 1.6390 bzw. 1.6552 Å auf, was typischen Werten

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Spektren von $\text{FAl}^{(16}\text{O}_2)$, $\text{FAl}^{(18}\text{O}_2)$ und $\text{FAl}^{(16}\text{O}^{18}\text{O})$ **1**.^[a]

FAl(¹⁶ O ₂)			FAl(¹⁸ O ₂)			FAl(¹⁶ O ¹⁸ O)			Zuordnung
beob.	ber. ^[b]		beob.	ber. ^[b]		beob.	ber.		
	MP2/TZVPP	B3LYP/6-311G*		MP2/TZVPP	B3LYP/6-311G*		MP2/TZVPP	B3LYP/6-311G*	
1077.3	1087.7 (147)	1114.4 (144)	1063.6	1074.4 (149)	1098.9 (146)	1070.7	1081.2 (148)	1106.8 (145)	ν ₁ (a ₁)
— ^[d]	720.4 (13)	739.8 (14)	— ^[d]	696.6 (9)	715.7 (9)	— ^[d]	706.6 (12)	724.0 (12)	ν ₂ (a ₁)
— ^[d]	525.6 (12)	528.2 (12)	— ^[d]	501.6 (12)	504.5 (12)	— ^[d]	513.9 (12)	516.6 (12)	ν ₃ (a ₁)
— ^[c]	238.2 (119)	238.5 (121)	— ^[c]	236.2 (116)	236.6 (118)	— ^[c]	237.2 (117)	237.6 (120)	ν ₄ (b ₁)
781.8	810.6 (66)	782.4 (19)	747.9	775.8 (66)	748.1 (20)	766.8	794.8 (65)	768.8 (19)	ν ₅ (b ₂)
— ^[c]	224.5 (74)	217.7 (73)	— ^[c]	220.6 (70)	213.9 (69)	— ^[c]	222.5 (72)	215.8 (71)	ν ₆ (b ₂)

[a] Frequenzen in cm^{-1} , in Klammern Intensitäten in km mol^{-1} . [b] C_{2v} -Symmetrie; Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in °): MP2/TZVPP: Al-F 1.6430, Al-O 1.7006, O-O 1.6596, O-Al-O 58.4; B3LYP/6-311G*: Al-F 1.639, Al-O 1.7102, O-O 1.6637, O-Al-O 58.4. [c] Außerhalb des detektierten Bereichs. [d] Zu schwach, um nachgewiesen werden zu können oder IR-inaktiv.

für Al-F-Bindungslängen dreifach koordinierter Al^{III} -Spezies entspricht (z. B. AlF_3 : 1.631(3) Å^[11]). Die O-O-Bindungslänge in **1** beträgt 1.6637 Å, während sie in **3** mit 1.3673 Å erwartungsgemäß deutlich kürzer ist und gut mit der berechneten Bindungslänge für O_2^- übereinstimmt (1.3519 Å laut DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Basissatz). Der O-Al-O-Winkel beträgt für **1** 58.4° und für **3** 43.2° (für O-Atome einer O_2 -Gruppe), infolgedessen nimmt der Al-O-Abstand von 1.7102 Å (**1**) auf 1.8562 Å (**3**) zu.^[12]

Die für **1** und **3** quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 1 und 2 den experimentellen

Die Al-F-Bindungslänge und der O-Al-O-Winkel betragen 1.6430 Å und 58.4°. Für die Frequenzen (in cm^{-1}) ergeben sich aus MP2-Rechnungen für $\text{FAl}^{16}\text{O}_2$ folgende Werte (Symmetrierasse und Intensität [km mol^{-1}] in Klammern): 1087.7 (a_1 , 147), 810.6 (b_2 , 66), 720.4 (a_1 , 13), 525.6 (a_1 , 12), 238.2 (b_1 , 119), 224.5 (b_2 , 74).

Ab-initio-Rechnungen auf HF-Niveau mit dem 6-311G*-Basissatz ergeben für **3** ebenfalls einen elektronischen Triplett-Grundzustand, der nun jedoch eine gegenüber C_{2v} leicht verzerrte C_2 -Symmetrie aufweist. Damit ergeben sich für die Al-O-Abstände einer O_2 -Einheit zwei unterschiedliche Werte (1.8798 und 1.7849 Å). Die weiteren geometrischen Parameter betragen (Bindungslängen in Å, Winkel in °): Al-F 1.6327, O-O 1.303, F-Al-O 112.7/120.4, O-Al-O 40.6 (für O-Atome einer O_2 -Gruppe). Wie erwartet, ergeben sich mit der HF-Methode größere Wellenzahlen als mit DFT-Rechnungen. Folgende Frequenzen (in cm^{-1}) wurden für $\text{FAl}^{(16}\text{O}_2)_2$ berechnet (Symmetrierasse und Intensität [km mol^{-1}] in Klammern): 1329.3 (b , 101), 1320.0 (a , 9), 954.1 (a , 185), 797.1 (b , 273), 569.8 (a , 6), 388.2 (b , 51), 300.9 (a , 7), 220.0 (b , 33), 211.8 (b , 22), 199.8 (a , 24), 175.2 (b , 2), 124.2 (a , 0.09). Versuche, Struktur und Frequenzen für **3** auf MP2-Niveau zu berechnen, waren nicht erfolgreich. Es scheint so, als sei das MP2-Verfahren generell unzulänglich für die Berechnung von Molekülen mit O_2 -Einheiten.

Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund der starken Schwingungskopplung nahezu unmöglich. Aus diesem Grund wurde für alle hier diskutierten Verbindungen eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Für die O-O-Streckschwingung in **1** und **3** ergeben sich die Kraftkonstanten $f(\text{O-O})$ 247 bzw. 585 Nm^{-1} . Für O_2^- und O_2^{2-} wurden Werte von 660 und 190 Nm^{-1} berechnet. Die Kraftkonstanten $f(\text{Al-F})$ und $f(\text{Al-O})$ der Al-F- und Al-O-Bindungen betragen für **1** 597 bzw. 445 Nm^{-1} und für **3** 493 bzw. 193 Nm^{-1} .^[14] Eine genaue Analyse der Bindungsverhältnisse in **3** erweist sich als schwierig, sodass wir die Grenzorbitale und die Ladungsverteilung nicht eindeutig angeben können. Der O-O-Abstand und die O-O-Kraftkonstante liefern jedoch Hinweise darauf, dass in **3** O_2^- -Einheiten an das Aluminiumatom koordiniert sind. Dies würde bedeuten, dass die beiden ungepaarten Elektronen jeweils an den O_2^- -Gruppen lokalisiert sind und zwischen den Gruppen nur eine schwache Kopplung vorliegt.

Analog zu den hier vorgestellten Versuchen mit AlF lassen sich die Verbindungen ClAlO_2 , $\text{ClAl}(\text{O}_2)_2$, BrAlO_2 und $\text{BrAl}(\text{O}_2)_2$ als Produkte der photolytisch induzierten Reaktion von AlCl bzw. AlBr mit O_2 nachweisen.^[9] Diese Beob-

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Spektren von $\text{FAl}^{(16}\text{O}_2)_2$, $\text{FAl}^{(18}\text{O}_2)_2$ und $\text{FAl}^{(16}\text{O}^{18}\text{O})_2$ **3**.^[a]

$\text{FAl}^{16}\text{O}_4$		$\text{FAl}^{18}\text{O}_4$		$\text{FAl}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2$		Zuordnung
beob.	ber. ^[b]	beob.	ber. ^[b]	beob.	ber.	
— ^[d]	1138.6 (2)	— ^[d]	1074.0 (3)	— ^[d]	1136.8 (5)	ν_1 (a_1)
892.4	900.6 (151)	883.7	898.9 (149)	887.6	899.8	ν_2 (a_1)
— ^[d]	506.9 (9)	— ^[d]	486.0 (10)	— ^[d]	496.2 (10)	ν_3 (a_1)
— ^[c]	186.1 (20)	— ^[c]	178.9 (18)	— ^[c]	182.5 (19)	ν_4 (a_1)
— ^[d]	404.7 (0)	— ^[d]	380.6 (0)	— ^[d]	390.8 (0)	ν_5 (a_2)
— ^[c]	69.9 (0)	— ^[c]	65.9 (0)	— ^[c]	67.8 (0)	ν_6 (a_2)
— ^[d]	490.6 (1)	— ^[d]	467.2 (2)	— ^[d]	479.9 (1)	ν_7 (b_1)
— ^[d]	242.5 (50)	— ^[d]	238.3 (38)	— ^[d]	240.2 (49)	ν_8 (b_1)
— ^[c]	176.0 (0.01)	— ^[c]	166.9 (0.03)	— ^[c]	171.4 (0.03)	ν_9 (b_1)
— ^[d]	1135.1 (12)	— ^[d]	1071.0 (9)	— ^[d]	1072.5 (6)	ν_{10} (b_2)
705.3	714.3 (179)	689.9	694.2 (175)	697.9	701.5 (177)	ν_{11} (b_2)
— ^[d]	205.3 (26)	— ^[d]	199.6 (24)	— ^[d]	201.8 (24)	ν_{12} (b_2)

[a] Frequenzen in cm^{-1} , in Klammern Intensitäten in km mol^{-1} . [b] C_{2h} -Symmetrie; Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in °; B3LYP/6-311G*): Al-F 1.6552, Al-O 1.8562, O-O 1.3673, O-Al-O 43.2. [c] Außerhalb des detektierten Bereichs. [d] Zu schwach, um nachgewiesen werden zu können oder IR-inaktiv.

Werten gegenübergestellt.^[13] Für beide Verbindungen geht aus den Rechnungen hervor, dass zwei der sechs bzw. zwölf Moden eine ausreichend hohe Intensität aufweisen, um in den IR-Spektren nachweisbar zu sein. Dies ist in Einklang mit den Experimenten, in denen für beide Verbindungen zwei starke Absorptionsbanden nachgewiesen wurden. Die beobachteten Frequenzen dieser beiden Moden stimmen dabei gut mit den berechneten Werten überein.

Ab-initio-MP2-Rechnungen für **1** mit einem Basissatz vom TZVPP-Typ ergeben in Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen eine globale Minimumstruktur mit C_{2v} -Symmetrie und einen elektronischen Singulett-Zustand. Mit 1.7009 und 1.6596 Å sind der Al-O- und O-O-Abstand etwas kleiner als die entsprechenden Abstände aus den DFT-Rechnungen.

achtung stützt die hier vorgestellte Identifizierung der Spezies **1** und **3**.

Nach der Charakterisierung der Peroxo- und Bis-Superoxyverbindungen **1** und **3** ist ein Vergleich mit bereits untersuchten Molekülen ähnlicher Struktur möglich: Im Peroxovanadiumimidazol-Monoanion liegen O-O-Abstände von 1.475(2) und 1.467(3) Å vor, die damit ähnlich klein wie der O-O-Abstand in $\text{FAI}(\text{O}_2)_2$ sind. Ein Beispiel für einen Rhenium-Peroxokomplex ist $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}]$, der in der Gasphase mit Elektronenbeugung untersucht wurde und O-O- bzw. Re-O-Abstände von 1.451(6) und 1.67(1) Å aufweist.^[3] $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$ weist eine O-O-Bindungslänge von 1.26 Å^[18] auf, die deutlich kürzer ist als der berechnete Wert für O_2^- . In $[\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3]_2(\text{O}_2)]$, einem Modellsystem für Oxohämocyanin, beträgt der O-O-Abstand 1.41 Å^[19] und ist damit deutlich größer als der berechnete Wert für O_2^- (1.3520 Å), jedoch kleiner als der für O_2^{2-} (1.6258 Å).

Superoxo- und Peroxyverbindungen der Hauptgruppenelemente sind sehr selten. Die Elemente der 1. Hauptgruppe bilden ionische MO_2 -Verbindungen, die C_{2v} -Symmetrie aufweisen.^[20] Aus der 2. Hauptgruppe ist das MgO_2 bekannt.^[21–24] Sauerstoffverbindungen der Gruppe 13 wurden bereits mehrfach untersucht.^[25–29] FAIO_2 ähnelt strukturell auch OSiO_2 und F_2SiO_2 , die beide IR-spektroskopisch untersucht wurden.^[30–32] Eines der seltenen Beispiele für Bis-Superoxyverbindungen der Hauptgruppenelemente liefert $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$.^[21–24] An dieser Stelle sei angemerkt, dass an Alkalimetalle bis zu zwei O_2 -Gruppen koordinieren können.^[20] Wir werden diese Verbindungen an anderer Stelle ausführlicher diskutieren und XAlO_2 und $\text{XAl}(\text{O}_2)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ oder Br) gegenüberstellen.^[9]

In Abbildung 2 sind die Energien für **1** und **2** relativ zu denen der Ausgangsverbindungen AlF und zwei Sauerstoffmolekülen dargestellt.

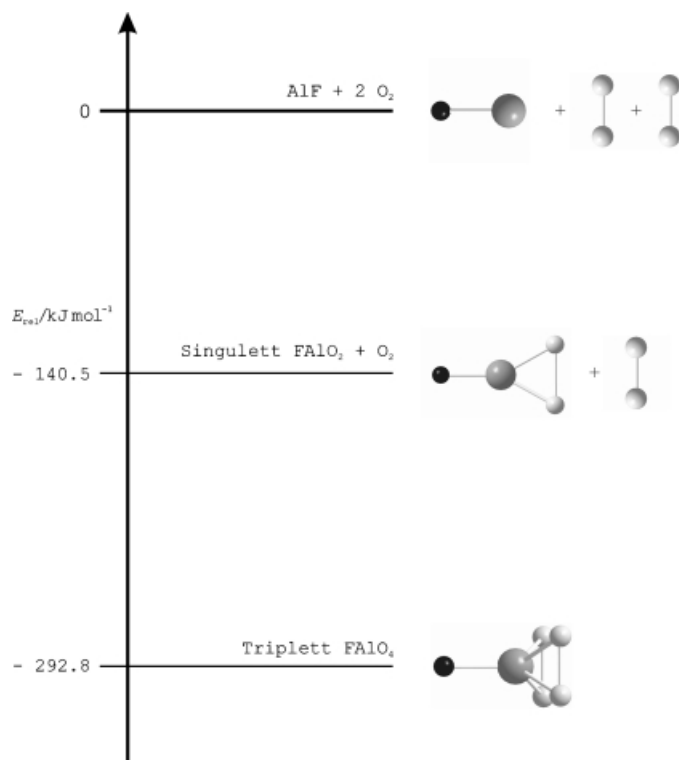


Abbildung 2. Energien für **1** und **2** relativ zu denen der Ausgangsverbindungen AlF und O_2 .

Es fällt auf, dass die Reaktion des ersten O_2 -Moleküls mit AlF weniger Energie liefert ($\Delta E = -140.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) als die Reaktion von FAIO_2 mit einem zweiten Sauerstoffmolekül zu $\text{FAI}(\text{O}_2)_2$ ($\Delta E = -152.3 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Wir nehmen an, dass **1** und **3** als Zwischenstufen bei der Oxidation von AlF zu festem FAIO auftreten. Obwohl die Struktur von FAIO im Kristall nicht bekannt ist, kann vermutet werden, dass sie der Struktur von isoelektronischem SiO_2 ähnelt. Dieser Schluss erscheint plausibel, da die Reaktion (1) laut quantenchemischen Rechnungen exotherm ist



($-81.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) und das Molekül $\text{FAI}(\mu\text{-O})_2\text{AlF}$,^[9] ähnlich wie das SiO_2 -Dimer $(\text{OSi}(\mu\text{-O})_2\text{SiO})$,^[33] möglicherweise das nächste Intermediat auf dem Weg zu festem FAIO bzw. SiO_2 darstellt. Es ist vorstellbar, dass Verbindungen wie **3**, in denen zwei O_2 -Einheiten an das Metallatom koordiniert sind, eine große Bedeutung als Zwischenstufen bei Oxidationsprozessen von Metallatomclustern und Metalloberflächen zukommt.

Experimentelles

Für Details zum Aufbau der Matrix-Apparatur siehe Lit. [34]. Das Subhalogenid AlF wurde in einer Knudsen-Graphitzelle durch Überleiten von CHF_3 (Messer, 99.995 %) über flüssiges Aluminium (Merck, 99.999 %) bei 900°C hergestellt. Anschließend wurden die AlF -Moleküle zusammen mit einem Überschuss von O_2 -dotiertem Ar auf einen Kupferblock aufgedampft, der mit einem Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf (Leybold LB510) auf 13 K gekühlt war. Unmittelbar nach der Deponierung wurden die IR-Spektren aufgenommen. Anschließend wurden die Matrizen mit UV-Licht photolytisch und die photolytisch erzeugten Reaktionsprodukte erneut IR-spektroskopisch erfasst.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer (IFS 113v) der Fa. Bruker, Karlsruhe, aufgenommen, das mit einem DTGS- und MCT-Detektor ausgestattet ist. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} (DTGS) und 0.5 cm^{-1} (MCT) aufgenommen.

Die UV-Photolyse ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) wurde mit einer Hg-Niederdrucklampe und einer Leistung von 200 W durchgeführt (Fa. Grätzel, Karlsruhe).

Die Chemikalien, die für die Matrixreaktionen eingesetzt wurden, stammen von: $^{16}\text{O}_2$: Messer, 99.9998 %; $^{18}\text{O}_2$: Prochem, 99.1 %; Ar: Messer, 99.998 %.

Die quantenchemischen Ab-initio-UHF- und DFT-Rechnungen (B3LYP-Funktional) wurden mit Gaussian 98^[35] und einem Basissatz vom 6-311G*-Typ durchgeführt. Die Ab-initio-Rechnungen auf MP2-Niveau wurden mit dem RIMP2-Modul^[36] des TURBOMOLE-Programmpakets^[37] mit einem Basissatz vom Typ TZVPP durchgeführt.

Eingegangen am 9. Mai 2001,
veränderte Fassung am 24. August 2001 [Z17069]

- [1] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737.
- [2] Siehe beispielsweise: W. Adam, Y. Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzw, M. J. Schindler, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3007; A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3437.
- [3] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149.
- [4] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157.
- [5] A. N. Salanov, V. N. Bibin, *Surf. Sci.* **1999**, 441, 399.

- [6] Untersuchungen zu dieser Reaktion wurden bereits in einer früheren Arbeit veröffentlicht.^[10] Es zeigte sich jedoch, dass die Zuordnung der Moleküle zu den beobachteten Frequenzen nicht korrekt war.
- [7] H.-J. Himmel, W. Schmid, R. Burgard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Der erste angeregte Triplett-Zustand von FAIO_2 weist eine geringfügig höhere Energie auf (um 38.2 kJ mol^{-1}).^[9]
- [9] J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] R. Ahlrichs, L. Zhengyan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 155.
- [11] G. V. Girichev, A. N. Utkin, N. I. Giricheva, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1983**, 26, 634.
- [12] Der größere Abstand in **3** stimmt gut mit Werten überein, die für andere hoch koordinierte Al-Verbindungen gefunden werden. So beträgt die Al-O-Bindungslänge im oktaedrischen $[\text{Al}(\text{O}_2)(\text{acac})_3]$ 1.89 \AA (N. Ya. Turova, V. A. Kozunov, A. I. Yanovskii, N. G. Bokii, Yu. T. Struschkov, B. L. Tarnopolskii, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, 41, 5).
- [13] Die Rechnungen für die anderen Isotopomere ergeben die folgenden Frequenzen für **3** (in cm^{-1} , Symmetrierassen und Intensitäten [in km mol^{-1}] in Klammern): 1074.0 (a_1 , 3), 898.9 (a_1 , 149), 486.0 (a_1 , 10), 178.9 (a_1 , 18), 380.6 (a_2 , 0), 65.9 (a_2 , 0), 467.2 (b_1 , 2), 238.3 (b_1 , 38), 166.9 (b_1 , 0.03), 1071.0 (b_2 , 9), 694.2 (b_2 , 175), 199.6 (b_2 , 24) für $\text{FAI}^{(18}\text{O})_2$ und 1136.8 (a_1 , 5), 899.8 (a_1 , 150), 496.2 (a_1 , 10), 182.5 (a_1 , 19), 390.8 (a_2 , 0), 678 (a_2 , 0), 479.9 (b_1 , 1), 240.2 (b_1 , 49), 171.4 (b_1 , 0.03), 1072.5 (b_2 , 6), 701.5 (b_2 , 177), 201.8 (b_2 , 24) für $\text{FAI}^{(16}\text{O})_2(18\text{O})_2$.
- [14] Dieser Effekt spiegelt den Einfluss der Koordinationszahl wider. So nimmt beispielsweise $f(\text{Al-F})$ von 501 Nm^{-1} in $\text{FAIO}^{[15]}$ auf 200 Nm^{-1} in AlF_6^{3-} ab.^[16, 17]
- [15] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1978**, 50, 275.
- [16] M. J. Reisfeld, *Spectrochim. Acta Part A* **1973**, 29, 1923.
- [17] E. J. Baran, A. E. Lavat, *Z. Naturforsch. A* **1981**, 36, 677.
- [18] C. D. Cook, P.-T. Cheng, S. C. Nyburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2123.
- [19] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1277.
- [20] R. R. Smardzewski, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1327.
- [21] L. Andrews, J. T. Yustein, *J. Phys. Chem.* **1993**, 93, 12700.
- [22] L. Andrews, J. T. Yustein, C. A. Thompson, R. D. Hunt, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6514.
- [23] L. Andrews, G. V. Chertihin, C. A. Thompson, J. Dillon, S. Byrne, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10088.
- [24] L. Andrews, G. P. Kushto, J. T. Yustein, E. Archibong, R. Sullivan, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9077.
- [25] L. V. Serebrennikov, S. B. Osin, A. A. Maltsev, *J. Mol. Struct.* **1982**, 81, 25.
- [26] I. V. Ovchinnikov, L. V. Serebrennikov, A. A. Maltsev, *Khim. Fak. Mosk. Gos. Univ.*, Moscow, **1984**.
- [27] L. V. Serebrennikov, A. A. Mal'tsev, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* **1985**, 26, 137.
- [28] T. R. Burkholder, J. T. Yustein, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10189.
- [29] S. M. Sonchik, L. Andrews, K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2004.
- [30] B. Tremblay, P. Roy, L. Manceron, M. E. Alikhani, D. J. Roy, *Chem. Phys.* **1996**, 104, 2773.
- [31] A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 898.
- [32] A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 89.
- [33] T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 121.
- [34] H. Schnöckel, S. Schunck, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 21, 73.
- [35] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.

Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

- [36] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283.
- [37] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.

Biosynthese von Glycopeptid-Antibiotika vom Vancomycin-Typ: die Reihenfolge der Ringschlüsse*

Daniel Bischoff, Stefan Pelzer, Bojan Bister, Graeme J. Nicholson, Sigrid Stockert, Markus Schirle, Wolfgang Wohlleben, Günther Jung und Roderich D. Süßmuth*

Professor K. Barry Sharpless zum 60. Geburtstag gewidmet

Vancomycin (Schema 1),^[1] ein Glycopeptid-Antibiotikum, das von *Amycolatopsis orientalis* produziert wird, ist die prominenteste Verbindung einer ganzen Strukturklasse, der mehrere hundert verwandte Naturstoffe angehören. Umfassende Arbeiten wurden zur Strukturaufklärung, zum Wirkmechanismus und zur Totalsynthese beigetragen.^[1, 2] Die Wirksamkeit von Vancomycin gegen Methicillin-resistente *Staphylococcus-aureus* (MRSA)-Stämme führte zu einer weit verbreiteten Anwendung als Notfallantibiotikum.^[3] Abgesehen von einigen biochemischen Arbeiten ist nur wenig

[*] Dr. R. D. Süßmuth,^[+] D. Bischoff, B. Bister, G. J. Nicholson, Prof. Dr. G. Jung
Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5560
E-mail: roderich.suessmuth@uni-tuebingen.de
Dr. S. Pelzer, S. Stockert, Prof. Dr. W. Wohlleben
Institut für Mikrobiologie/Biotechnologie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 28, 72076 Tübingen (Deutschland)
Dr. M. Schirle
Institut für Zellbiologie, Abtl. Immunologie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen (Deutschland)

[+] Derzeitige Adresse:
Department of Molecular Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road
La Jolla, CA 92037 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 323) und von der Europäischen Union EU (MEGATOP, QLK3-1999-00650) gefördert. R.D.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium. Wir danken Corina Bihlmaier und Volker Pfeifer für die Hilfe bei der Transformation und der Southern-Hybridisierung, J. A. Moss (La Jolla (USA)) für kritische Anmerkungen zum Manuskript sowie Prof. Dr. M. E. Maier und Prof. Dr. H.-P. Fiedler (Tübingen) für ihre Unterstützung.