

Aktivierung von Kohlendioxid durch Koordination mit Kationen in der Gasphase: SiF_3^+ -vermittelte Carbonylierung von Arenen mit Kohlendioxid **

Patrizio Cecchi, Maria Elisa Crestoni,
Felice Grandinetti* und Vittorio Vinciguerra

Die Aktivierung von Kohlendioxid und seine Umwandlung in weiterverwendbare Produkte ist immer noch eine faszinierende Herausforderung^[1]. In jüngster Zeit wurden zwar beachtliche Fortschritte erzielt, doch bedarf es immer noch intensiver Bemühungen „die Teile des Puzzles zusammenzusetzen“^[2]. Die Chemie von Ionen in der Gasphase kann hier wichtige Beiträge zu fundamentalen Aspekten der CO_2 -Aktivierung liefern^[3] und zusätzlich Anregungen zu neuen Syntheseverfahren geben. In Hinblick auf die katalytische Bildung von Essigsäure muß demnach auch die kürzlich beschriebene Ta^+ -vermittelte Kupplung von CH_4 mit CO_2 in der Gasphase^[4] betrachtet werden.

Es wird vermutet, daß die Fixierung von CO_2 an aktive Zentren von Biomolekülen, festen Katalysatoren oder Übergangsmetallkomplexen der Schlüsselschritt der meisten natürlichen und synthetischen Reaktionssequenzen ist, bei denen CO_2 als C_1 -Baustein dient^[1]. Es wäre eine überzeugende Demonstration dieser Hypothese, wenn es gelänge, Carbonylierungs- oder Carboxylierungsprodukte zu beobachten, die sich eindeutig aus einem intakten CO_2 -Molekül nach Anbindung an ein Kation in der Gasphase gebildet haben. Diese Modellreaktion wäre noch interessanter, wenn sie zu einer Funktionalisierung von reaktionsträgern Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen mit Kohlendioxid führen würde. Unter diesem Gesichtspunkt haben Schwarz und Schwarz kürzlich einen $\text{Fe}^+-(\text{CO}_2)$ -Komplex isoliert und seine Reaktivität gegenüber H_2 und CH_4 untersucht^[5a]. Zwar wurde ein langsamer Ligandenaustausch von CO_2 gegen CH_4 beobachtet, doch fand sich kein Hinweis auf eine Aktivierung von CO_2/CH_4 hinsichtlich einer Bildung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, welche man in Anbetracht der niedrigen Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von Fe^+ und CO_2 erwartet hatte, die experimentell zu $9 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt worden war^[5b].

In Fortführung unserer Arbeiten zur Gasphasenchemie von fluorhaltigen anorganischen Kationen^[6] berichten wir hier von der gekoppelten Aktivierung von CO_2 und Aren-C-H-Bindungen. Diese wird durch SiF_3^+ in der Gasphase vermittelt und findet unter Bedingungen der Fourier-Transformation-Ionen-cyclotronresonanz(FT-ICR)-Spektrometrie statt^[7].

Bisher sind nur wenige Komplexe von CO_2 mit Kationen in der Gasphase beschrieben worden^[3f-g, 8]. Abbildung 1 zeigt das typische Massenspektrum, das nach Ionisierung einer Mischung aus CO_2 und SiF_4 , die sich in der äußeren Quelle des FT-ICR-Spektrometers befand, erhalten wurde. Neben den Si-

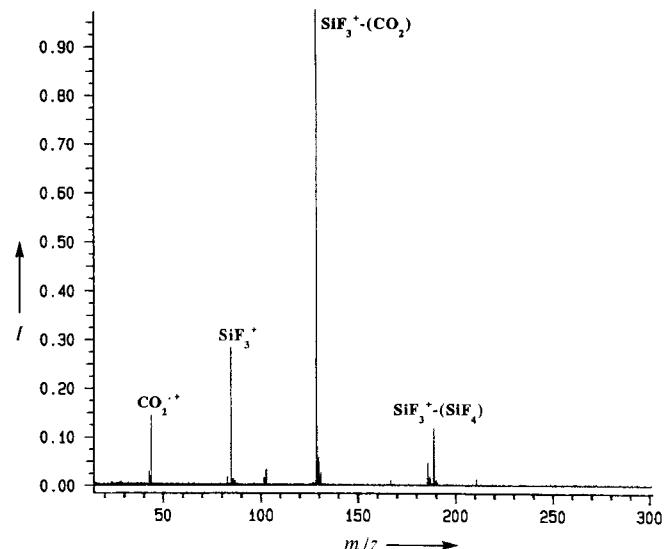


Abb. 1. Massenspektrum (70 eV) einer Gasmischung von CO_2/SiF_4 (P ca. 1.5×10^{-4} mbar; Verhältnis annähernd 2/1). I = relative Intensität.

gnalen, die aus der Ionisierung von CO_2 und SiF_4 resultieren – einschließlich $\text{SiF}_3^+-(\text{SiF}_4)$ bei m/z 189 – weisen wir besonders auf den intensiven Peak bei m/z 129 hin, der anhand exakter Massenbestimmungen eindeutig dem Ion $\text{SiF}_3\text{CO}_2^+$ zugeordnet werden konnte. Daß im entsprechenden CID-Spektrum (CID = collision induced dissociation) ausschließlich SiF_3^+ beobachtet wird, ist konsistent mit der Bildung eines $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ -Adduktes, bietet aber keine Hinweise darauf, wie dessen einzelne Atome untereinander verknüpft sind. Wir fanden jedoch – in Übereinstimmung mit der hohen Sauerstoffaffinität von Silicium –, daß das Isomer, bei dem das Kohlendioxid über ein Sauerstoffatom am Silicium koordiniert (Abb. 2), das bei we-

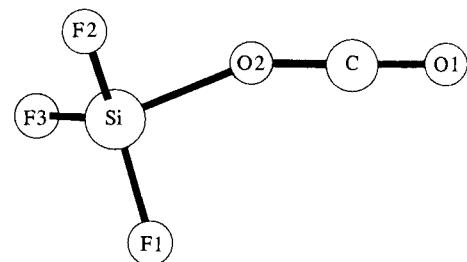
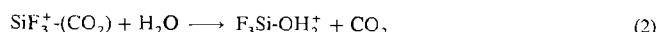
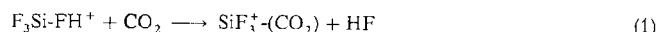


Abb. 2. Auf dem HF/6-311G**-Niveau optimierte Parameter des $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ -Adduktes (C₃-Symmetric): C-O1 1.100, C-O2 1.179, Si-O2 1.770, Si-F1 1.531, Si-F2 1.527 Å, O1-C-O2 178.5, C-O2-Si 156.3, F1-Si-O2 101.8, F2-Si-O2 102.1, F2-Si-O2 119.7°.

tem stabilste in einer Reihe von möglichen $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ Addukten ist. Dies zeigen ab-initio-Rechnungen auf MP2/6-311G**//HF/6-311G**-Niveau. Der berechnete Si-O(2)-Abstand von 1.770 Å deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen SiF_3^+ und CO_2 hin. Damit in Einklang ist die von uns experimentell über die Ligandenaustauschreaktionen (1) und (2) bestimmte, sehr hohe BDE zwischen SiF_3^+ und CO_2 von $58 \pm 12 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Die BDEs von SiF_3^+ mit HF und H_2O wurden zu 46 bzw. 70 kcal mol^{-1} ermittelt^[9, 10]. Darüber hinaus bestimmten wir

[*] Prof. F. Grandinetti

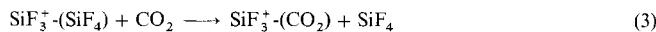
Dipartimento di Scienze Ambientali
Università della Tuscia
Via S. C. De Lellis, I-01100 Viterbo (Italien)
Telefax: Int. +761/357179

Dr. P. Cecchi, Dr. V. Vinciguerra
Università della Tuscia, Viterbo (Italien)

Dr. M. E. Crestoni
Università di Roma La Sapienza, Rom (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell' Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert.

die Bildungsenthalpie von $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ zu $-181 \pm 12 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Ligandenaustauschreaktion (3), die zweifelsfrei bei der Reaktion von thermalisiertem $\text{SiF}_3^+-(\text{SiF}_4)$ aus der externen Quelle der FT-ICR-Apparatur mit CO_2 in der Resonanzzelle nachgewiesen wurde, konnte anhand der möglichen zu $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ führenden Ion-Molekül-Reaktionen studiert werden.



Die Effizienz von Reaktion (3) wurde zu 0.44 bestimmt. Dieser Wert ergab sich aus dem Verhältnis der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $k_3 = 2.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ und der Kollisionsgeschwindigkeitskonstanten, die nach der Theorie der mittleren Dipolorientierung (average dipole orientation, ADO) zu $k_3(\text{ADO}) = 6.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet wurde^[11].

Isolierte man die $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ -Ionen der externen Quelle und ließ sie mit Nucleophilen in der Resonanzzelle der FT-ICR-Apparatur reagieren, so zeigten sie sich unreaktiv gegenüber H_2 , CH_4 und anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen. Lediglich mit C_2H_2 , C_2H_4 und C_3H_6 fand ein Ligandenaustausch statt. Bei Umsetzung mit Benzol trat Verzweigung auf, und die Reaktionen (4a) und (4b) wurden beobachtet.

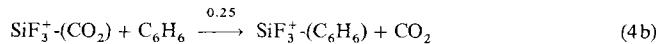
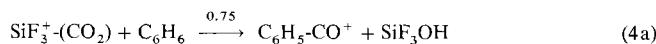


Abbildung 3 zeigt eine typische Zeitabhängigkeit der Intensitäten der beobachteten Ionen. Aus der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten $k_4 = 8.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich $k_{4a} = 6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{4b} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$. Darüber hinaus lässt sich die Effi-

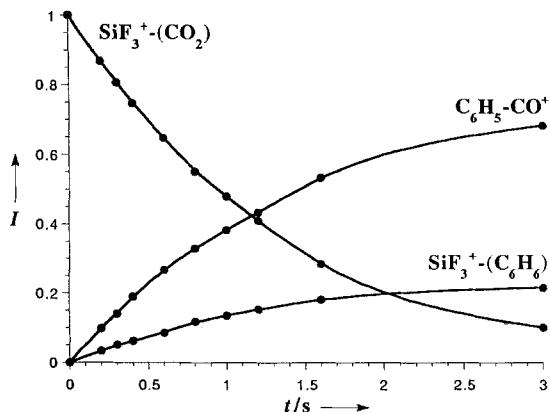
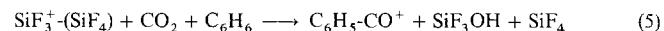


Abbildung 3. Zeitableitung der relativen Intensitäten I der Ionen, die beobachtet werden, wenn man thermalisiertes $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ mit C_6H_6 reagieren lässt ($P = 3.4 \times 10^{-8} \text{ mbar}$).

zienz von Reaktion (4a) unter Berücksichtigung der Kollisionsgeschwindigkeitskonstanten von $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ mit C_6H_6 , d. h. $k_4(\text{ADO}) = 1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$, zu $k_{4a}/k_4(\text{ADO}) = 0.6$ bestimmen. Während sich das CID-Spektrum der $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen von Reaktion (4a) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ 34%, C_6H_5^+ 100%, C_4H_3^+ 27%) nicht vom CID-Spektrum der Modellionen $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$ aus der Ionisierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-OCH}_3$ unterscheidet, können aus den FT-ICR-Experimenten keine direkten Hinweise auf die Struktur der gebildeten Neutralteilchen erhalten werden. Demnach lässt sich die Bildung von SiF_3OH nur postulieren und $\Delta H^\circ(4a)$ zu $-31 \pm 12 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnen^[12].

Die Carbonylierung (4a) liefert eindeutige Beweise für die Aktivierung von Kohlendioxid durch Koordination an ein Kation in der Gasphase. Zusätzlich folgt aus der Kombination von (3) mit (4a) die Nettoreaktion (5), welche zur *gekoppelten* Akti-



vierung von CO_2 und Aren-C-H-Bindungen führt. Tatsächlich wird überwiegend $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$ gemessen, wenn erhitztes $\text{SiF}_3^+-(\text{SiF}_4)$ aus der äußeren Quelle des FT-ICR-Spektrometers mit $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ -Mischungen in der Resonanzzelle reagiert (typisches Verhältnis ist 3/1, P ca. $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$). Reaktion (5) wird durch den Ligandenaustausch (3) eingeleitet, welcher das unreaktive Kohlendioxid in ein Elektrophil überführt, das schließlich carbonyliert wird (4a). Das vermutlich an der Reaktion beteiligte Zwischenprodukt $\text{SiF}_3^+-(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H})$ liegt wegen seiner exothermen Bildungsreaktion im angeregten Zustand vor, ist aber in der Zone niedrigen Drucks der FT-ICR-Zelle (P ca. 10^{-8} mbar) ohne thermische Stabilisierung. Deshalb findet eine schnelle Eliminierung von SiF_3OH statt, so dass sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$ als einziges Produkt-Ion bildet. Daß im Bereich höheren Drucks (P ca. 10^{-4} mbar) der äußeren FT-ICR-Quelle tatsächlich das $\text{SiF}_3^+-(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H})$ -Addukt auftritt, unterstützt diese Annahme (Abbildung 4). Die ausschließliche Beobachtung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$

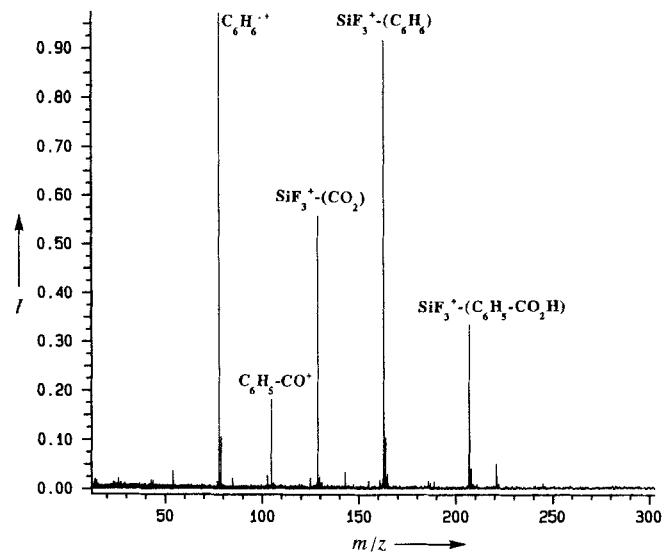


Abbildung 4. Massenspektrum (70 eV) einer $\text{CO}_2/\text{SiF}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ -Gasmischung (P ca. $1.7 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; Verhältnis annähernd 7/3/1).

im CID-Spektrum des $\text{SiF}_3\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2^+$ -Ions deutet eher auf die Bildung eines Addukts zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$ und SiF_3^+ hin als auf die des Dreiteilchenkomplexes ($\text{SiF}_3^+/\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$), von dem man die Abspaltung von intaktem C_6H_6 und/oder CO_2 erwarten würde. Des weiteren erhielten wir ein CID-Spektrum, das nicht von dem des $\text{SiF}_3\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2^+$ -Ions unterscheidbar war, das in der äußeren Quelle des FT-ICR aus der Mischung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$ und SiF_4 gebildet wird und als Modell für $\text{SiF}_3^+-(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H})$ dient.

Aus der Ionisierung von $\text{CO}_2/\text{SiF}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ -Mischungen ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$) erhielten wir Massenspektren, die dem in Abbildung 4 dargestellten recht ähnlich waren. Dabei wurde stets die Bildung von $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$ aus der Reaktion von $\text{SiF}_3^+-(\text{CO}_2)$ aus der äußeren Quelle des FT-ICR-Spektrometers mit in die Resonanzzelle eingeführtem $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ beobachtet. Demnach ermöglicht die Koordination von CO_2 an SiF_3^+

die Reaktionen (6), welche in der Gasphase endotherm sind



($\Delta H^\circ(6) = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, X = H; $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, X = CH_3 ; $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, X = F). Neben dem eindeutigen Beweis der CO_2 -Aktivierung durch einen Koordinationsmechanismus demonstrieren diese Resultate die Möglichkeit, daß endotherme Reaktionen unter Beteiligung von CO_2 durch Koordination der CO_2 -Moleküle an Kationen in der Gasphase beschleunigt werden können, weil die Wechselwirkungsenergie der Reaktionsprodukte größer ist.

Experimentelles

Alle Experimente wurden mit einem Bruker-Spectrospin-Apex-47e-FT-ICR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer äußeren Ionenquelle ausgestattet war [13]. Um die Reaktivität von in der äußeren Quelle gebildeten Ionen zu untersuchen, wurden sie in die Resonanzzelle überführt, im Feld eines supraleitenden Magneten ($B = 4.7 \text{ T}$) eingefangen und mit Single-shot- und Broad-band-ejection-Techniken isoliert [14]. Dabei wurden sie durch nichtreaktive Stöße mit Argon thermalisiert, daß mit Spitzenwerten von ca. 10^{-6} mbar in die Zelle gepulst wurde, und anschließend wieder isoliert. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung wurden aus dem logarithmischen zeitlichen Abfall der Intensität der Vorläuferionen hergeleitet, gegen störende Hintergrundreaktionen korrigiert und in absolute Geschwindigkeitskonstanten umgerechnet, indem sie durch die Zahlendichte der neutralen Moleküle in der ICR-Zelle dividiert wurden. An dieser Stelle wurden die Druckwerte des Ionenzählers zunächst unter Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten passender Ionen-Molekül-Reaktionen kalibriert und anschließend auf die unterschiedlichen Empfindlichkeiten gegenüber den Neutralmolekülen korrigiert [15]. Der geschätzte Fehler in den absoluten Geschwindigkeitskonstanten beträgt ungefähr $\pm 30\%$. Alle Neutralmoleküle wurden in die Zelle bei korrigierten Drücken von 2×10^{-8} bis $8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ eingeführt. Die beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen wurden durch die Reaktion thermalisierter Ionen aus der äußeren Quelle mit den nichtionisierten Molekülen in der Zelle bestätigt. Die CID-[16] Experimente wurden durchgeführt, indem man isolierte Ionen mit Argon kollidierten ließ, das mit Spitzenwerten von ca. 10^{-6} mbar in die Zelle gepulst wurde. Präzise Massenbestimmungen wurden mit dem Instrument im Hohenauflösungsmodus durchgeführt. Standard-ab-initio-Rechnungen wurden mit der RISC/6000-Version des GAUSSIAN94-Programmpakets durchgeführt [17].

Eingegangen am 16. April,
ergänzte Fassung am 4. Juni 1996 [Z 9045]

Stichworte: Benzol-Aktivierung · Kohlendioxid-Aktivierung · Massenspektrometrie · Siliciumverbindungen

- [1] Ausgewählte Monographien: a) M. Aresta, G. Forti, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon, Biochemical and Chemical Uses* (NATO ASI Ser. Ser. C 1987, 206); b) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; c) M. Aresta, J. V. Schloss, *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization* (NATO ASI Ser. Ser. C 1990, 314); d) B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard, *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier, Lausanne, 1993.
- [2] W. Leitner, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2207.
- [3] Siehe zum Beispiel: a) T. B. McMahon, C. J. Northcott, *Can. J. Chem.* 1978, 56, 1069; b) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Chem. Phys.* 1980, 50, 27; c) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 942; d) S. Dheandhano, B. K. Chatterjee, R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 3327; e) D. J. Hajdasz, Y. Ho, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10751; f) R. L. Asher, D. Bellert, T. Buthelezi, P. J. Brucat, *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 623; g) R. L. Asher, D. Bellert, T. Buthelezi, G. Weerasekera, P. J. Brucat, *ibid.* 1994, 228, 390.
- [4] R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2033.
- [5] a) J. Schwarz, H. Schwarz, *Organometallics* 1994, 13, 1518; b) J. Schwarz, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11405.
- [6] a) F. Grandinetti, G. Occhiucci, O. Ursini, G. de Petris, M. Speranza, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* 1993, 124, 21; b) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, *Angew. Chem.* 1994, 106, 104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 123; c) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1325; d) R. Cipollini, F. Grandinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 773.
- [7] *FT-ICR/MS: Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* (Hrsg.: B. Asamoto), VCH, Weinheim, 1991.

- [8] D. Smith, B. J. McIntosh, N. G. Adams, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 6213; b) D. E. Lessen, R. L. Asher, P. J. Brucat, *ibid.* 1991, 95, 1414; c) I. K. Gregor, R. C. Gregor, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1992, 6, 221; d) C. S. Yeh, K. F. Willey, D. L. Robbins, J. S. Pilgrim, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1867.

[9] Sofern nicht ausdrücklich vermerkt, wurden alle thermodynamischen Daten der folgenden Sammlung entnommen: „*Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*“ *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* 1988, 17.

- [10] Die BDE von SiF_3^+ wurde aus der Bildungsenthalpie von SiF_3^+ berechnet ($-28.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), die beschrieben wird in: E. R. Fisher, B. L. Kickel, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 10204. Die Bildungsenthalpie von $\text{SiF}_3\text{OH}_2^+$ ($-156.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) wurde aus der Kombination der tabellierten Protoneaffinität von SiF_3OH mit seiner Bildungsenthalpie ($-360 \text{ kcal mol}^{-1}$) erhalten, die der folgenden Arbeit entnommen wurde: R. Damrauer, R. Simon, R. Kremp, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4431.

- [11] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1973, 12, 347.

[12] Würde man jedoch alternative Neutralteilchen annehmen, wäre die Reaktion deutlich endotherm und unter den von uns verwendeten FT-ICR-Bedingungen nicht nachweisbar (z.B. unter Verwendung der geschätzten Bildungsenthalpie von F_2SiO , $-231 \pm 6 \text{ kcal mol}^{-1}$, beschrieben in: J. W. Larson, T. B. MacMahon, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 4018, $\Delta H^\circ(4a) = 33 \pm 18 \text{ kcal mol}^{-1}$ sofern man die Bildung von F_2SiO und HF annimmt).

- [13] P. Kofel, M. Allemann, H. P. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1985, 65, 97.

- [14] L. J. de Koning, R. H. Fokkens, F. A. Pinkse, N. M. N. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1987, 77, 95.

- [15] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* 1983, 33, 149.

- [16] R. C. Burnier, R. B. Cody, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* 1982, 54, 96.

- [17] GAUSSIAN 94 (Revision C.2), M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Navayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.

Modelluntersuchungen über Wechselwirkungen zwischen Oxovanadium(IV)-Einheiten und Proteinen: die ersten Oxovanadium(IV)-Komplexe mit Dipeptiden**

Anastasios J. Tasiopoulos, Antonis T. Vlahos, Anastasios D. Keramidas, Themistoklis A. Kabanos*, Yiannis G. Deligiannakis, Catherine P. Raptopoulou und Aris Terzis

Das Spurenelement Vanadium zeigt bemerkenswerte physiologische Wirkungen. So hemmt es eine Reihe von am Ionentransport beteiligten ATPasen^[1] und unter anderem auch die Phosphotyrosin-Phosphatase^[2]. Der wichtigste physiologische Effekt von Vanadat^[3] und Oxovanadium(IV)-Verbindungen^[4] besteht jedoch darin, wie Insulin Aufnahme und

[*] Dr. T. A. Kabanos, A. J. Tasiopoulos, A. T. Vlahos, Dr. A. D. Keramidas
Department of Chemistry
Section of Inorganic and Analytical Chemistry
University of Ioannina, 45110 Ioannina (Griechenland)
Telefax: Int. + 30/651/44831

Dr. Y. G. Deligiannakis
Section de Bioénergétique
URA CNRS 1290
Département de Biologie
Cellulaire et Moléculaire
CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)
Dr. C. P. Raptopoulou, Prof. A. Terzis
NRPCS Demokritos, Institute of Material Science
Attikis (Griechenland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Greek General Secretariat Research and Technology gefördert.