

Effiziente Aktivierung des Treibhausgases CO₂

Ulf-Peter Apfel* und Wolfgang Weigand*

Kohlendioxid · Niob · Photochemie · Reduktionen · Umgekehrte CO-Konvertierung

Professor Peter Klüfers zum
60. Geburtstag gewidmet

Es gibt zahlreiche Hinweise, dass bereits vor 3.8 Milliarden Jahren die geochemisch wichtige Reduktion von CO₂, einem Hauptbestandteil von vulkanischen Gasen, zu CO von entscheidender Bedeutung für die Entstehung von Biomolekülen war.^[1] Man kann davon ausgehen, dass unter diesen uralten Bedingungen eine Reduktion von CO₂ zu CO durch Wasserstoff über eine umgekehrte CO-Konvertierung stattgefunden hat.^[2,3]

Eine große präbiotische Bedeutung von CO wurde auch von Wächtershäuser und Huber im Zusammenhang mit der Hypothese der Eisen-Schwefel-Welt postuliert.^[4] Die Wissenschaftler konnten experimentell nachweisen, dass CO in Gegenwart von Methanthiol und NiFe-Sulfiden zu Thioessigsäuremethylester reagiert und im Anschluss zu Essigsäure hydrolysiert werden kann.^[4] Dieser Reaktion wird große Bedeutung für einen chemoautotrophen Ursprung des Lebens zugeschrieben; gemäß dieser Theorie waren primitive Organismen in der Lage, CO oder CO₂ aus vulkanischen oder hydrothermalen Quellen aufzunehmen und für den Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu nutzen.^[1,4,5]

Im Laufe der folgenden Jahrtausenden verloren NiFe-Sulfide zunehmend ihre Rolle bei der Aktivierung von CO₂ und dessen Reduktion zu CO an Enzyme. Im Organismus wird CO als Reduktionsmittel^[6] [Gl. (1)] und Signaltrans-



mitter,^[7] aber auch zur Synthese von S-Acetyl-CoA durch Acetyl-CoA-Synthetasen (ACS)^[8] genutzt. Besonders der letzte Aspekt kann als biologische Antwort auf den präbiotisch-anorganischen Weg der Thioessigsäure-Synthese gewertet werden.

Die selektive und reversible Umwandlung von CO in CO₂ wird im Organismus durch das Enzym CO-Dehydrogenase (CODH) katalysiert.^[9] CO-Dehydrogenasen lassen sich entsprechend ihrer Zusammensetzung klassifizieren. Bisher

wurden zwei Arten von CO-Dehydrogenasen gefunden, die Mo-Cu- (CODH_{Mo}) und Ni-Fe-Zentren (CODH_{Ni}) enthalten.^[10] CODH_{Mo} wurde ausschließlich in aeroben Organismen gefunden, CODH_{Ni} nur in anaeroben. Detaillierte röntgenkristallographische Untersuchungen der aktiven Zentren von *Rhodospirillum rubrum*^[11] und *Carboxydothermus hydrogenoformans*^[12] zeigten, dass CODH_{Ni} einen [Ni-4Fe-5S]-Cluster als katalytisches Zentrum enthält (Abbildung 1). Es wird

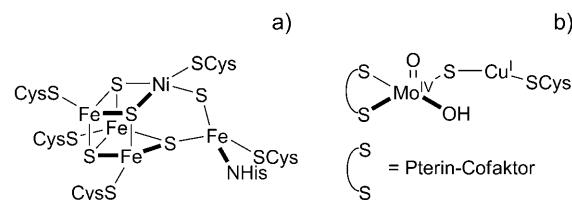


Abbildung 1. Katalytische Zentren von a) der unter anaeroben Bedingungen arbeitenden CODH_{Ni} aus *Carboxydothermus hydrogenoformans* und b) der unter aeroben Bedingungen gefundenen CODH_{Mo}, isoliert aus *Oligotropha carboxidovorans*.

derzeit davon ausgegangen, dass das Ni^{II}-Atom das eigentliche katalytische Zentrum für die Oxidation von CO zu CO₂ ist, was mit einem plausiblen Reaktionsmechanismus untermauert werden konnte.^[13] Diesem Mechanismus zufolge wird eine {Ni^{II}Fe^{II}(OH)}-Spezies gebildet, die CO über einen nucleophilen Angriff des Hydroxoliganden für weitere Reaktionen aktivieren kann. Das aktive Zentrum der aus *Oligotropha carboxidovorans* isolierten CODH_{Mo} enthält einen {Mo^{IV}(=O)(OH)-S-Cu^I}-Cluster (Abbildung 1) als katalytisch aktives Zentrum.^[14] Auch bei diesem Enzym wird zunächst von einem nucleophilen Angriff des Hydroxoliganden an das CO-Molekül ausgegangen.^[14] Anders als bei den NiFe-Dehydrogenasen erfolgen bei den Mo-Komplexen im Anschluss an die CO-Aktivierung eine Insertion von CO in die S-Cu^I-Bindung und eine Eliminierung von CO₂. Bei beiden Enzymfamilien kann jedoch eine direkte und reversible Zwei-Elektronen-Übertragung beobachtet werden.

Im Unterschied zu den natürlichen Systemen zeigten Modellsysteme der CODH bisher lediglich zwei aufeinander folgende Ein-Elektronen-Reduktionen oder -Oxidationen und begünstigen entweder die CO-Oxidation oder die CO₂-Reduktion.^[15] Nun wurde aber von Armstrong et al. eine selektive lichtgesteuerte Reduktion von CO₂ beschrieben, die als Produkt ausschließlich CO lieferte.^[16] Dabei wurde ein photoaktiver [Ru^{II}(bipy)₂(4,4'-(PO₃H₂)bipy)]Br₂-Komplex

[*] Dr. U.-P. Apfel, Prof. Dr. W. Weigand
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
August-Bebel-Straße 2, Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948-102
E-Mail: peter.apfel@uni-jena.de
wolfgang.weigand@uni-jena.de

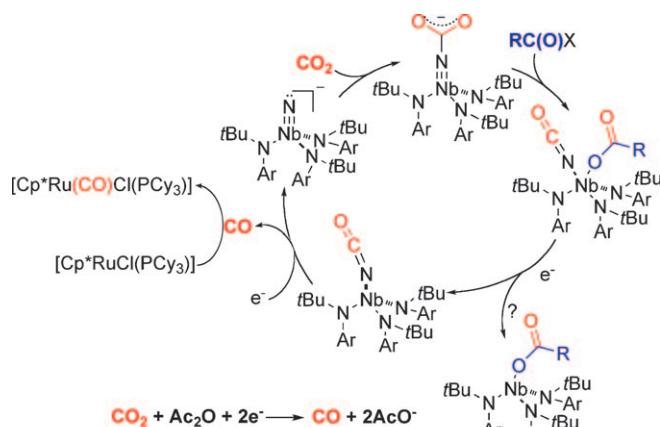
(RuP-Einheit; $bipy = 2,2'$ -Bipyridyl) und das CO_2 reduzierende Enzym CODH I, isoliert aus *Carboxydothiermas hydrogenoformans* (Ch), an TiO_2 -Nanopartikeln immobilisiert (Schema 1).

Gewöhnliche TiO_2 -Systeme ermöglichen lediglich eine Ein-Elektronen-Reduktion ($E = -1.9$ V gegen SHE in H_2O ; pH 7),^[17] wobei das hochreaktive $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -Radikal gebildet wird.^[18] Demgegenüber lässt die hohe Selektivität des Systems der Armstrong-Gruppe darauf schließen, dass hier die Bildung dieses Radikalions umgangen wird und stattdessen ein direkter Zwei-Elektronen-Transfer zum CO -Molekül stattfindet ($E = -0.46$ V gegen SHE in H_2O ; pH 6).^[19] Diese hochselektive Reduktion von CO_2 zu CO ($250 \mu\text{mol h}^{-1}$ CO pro g TiO_2) erfolgt schon durch Bestrahlung mit Sonnenlicht ohne die Bildung üblicher Nebenprodukte (z.B. Methanol oder Methan). Bereits in einer früheren Untersuchung hatte diese Arbeitsgruppe zeigen können, dass das Gleichgewicht der CO -Konvertierung durch auf Graphitplättchen immobilisierte CODH-I-Enzyme maßgeblich auf die Seite von CO_2 und H_2 verschoben werden kann.^[19] Im hier vorgestellten Beispiel wirken die TiO_2 -Nanopartikel als Elektronenüberträger zwischen dem Rutheniumkomplex-Farbstoff und CODH I. Man fand, dass die katalytische Aktivität maßgeblich von der Menge an eingesetztem Enzym abhängt und sich bei Bestrahlung stetig verringert. Diese Verringerung der Aktivität kann der Photoinstabilität des RuP- TiO_2 -CODH-Konglomerats zugeschrieben werden, die der labilen Verknüpfung des Enzyms mit dem TiO_2 -Partikel geschuldet ist.

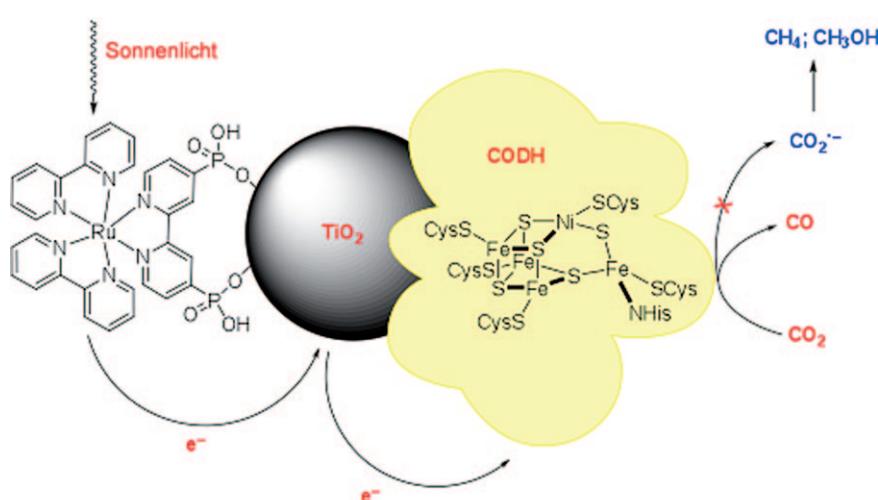
Faszinierende Ergebnisse erzielten auch Cummins und Silvia, denen es ebenfalls gelang, die Entstehung des $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -Radikals durch direkte Zwei-Elektronen-Reduktion von CO_2 zu umgehen.^[20] Der Ansatz der Forscher bestand hier nicht in der Funktionalisierung eines Enzyms; vielmehr führten sie eine Liganden-basierte Reduktion von CO_2 an einem Nitrido- Nb^{V} -Komplex durch. Die Bildung starker Metall-Sauerstoff-Bindungen, die hauptverantwortlich für geringe katalytische Umsätze sind, wird hierbei durch Aktivierung des CO_2 -Moleküls am Nitridoliganden und einen direkten Sauerstoff-

transfer zu einem externen Sauerstofffakzeptor vermieden. Der Nitridoligand reagiert mit CO_2 zu einer Carbamat spezies (Schema 2), was in beeindruckender Weise durch Röntgenkristallographie bestätigt werden konnte, indem eine signifikante Verlängerung der C-O-Bindung im Komplex gegenüber der in freiem CO_2 beobachtet wurde. Zusätzlich konnte CO_2 durch ^{13}C -Markierungsexperimente als Quelle des Carbamats bestätigt werden. Die Desoxygenierung des stabilen Carbamats liefert anschließend durch Reaktion mit Elektrophilen RC(O)X , wie Acetanhydrid, einen Isocyanato-Carboxylato-Komplex (Schema 2).

Ein wichtiger und schwieriger Schritt ist der Sauerstofftransfer vom Carbamat zum Carboxylatoliganden (hier Acetatoligand). Abermals war es an diesem Punkt möglich, mithilfe einer ^{13}C -Markierung die Überführung des Carbamat in das Isocyanat im NMR-Experiment zu verfolgen. Es zeigte sich, dass die Dissoziation des Acetatoliganden durch einen Ein-Elektronen-Reduktionsschritt bevorzugt ist. Die Abspaltung kann entweder elektrochemisch oder mit SmI_2



Schema 2. Vereinfachter Mechanismus für die Reduktion von CO_2 über eine Liganden-basierte Reduktion an einem Nitrido- Nb^{V} -Komplex.
Nach Lit. [20].



Schema 1. Reduktion von CO_2 zu CO , die durch einen Farbstoff und ein CODH $_{\text{Ni}}$ -Enzym, gebunden an TiO_2 -Nanopartikel, ermöglicht wird. Nach Lit. [16].

induziert werden. Eine weitere Ein-Elektronen-Reduktion führt zur Abspaltung von CO und zur erneuten Bildung des anfänglichen Nitrido-Nb^V-Komplexes. Die entscheidende Reaktion ist die Abspaltung des Acetatliganden, die in Konkurrenz zur Abspaltung des Isocyanatliganden steht (Schema 2). Die Entstehung von CO aus dem Isocyanatokomplex konnte elegant über die Reaktion mit [Cp^{*}RuCl(PCy₃)₂] (Cp^{*}= η^5 -C₅Me₅) nachgewiesen werden, deren Produkt [Cp^{*}Ru(CO)Cl(PCy₃)₂] eine deutliche Verfärbung infolge der CO-Aufnahme zeigt.

Diese außergewöhnlichen Resultate geben neue Impulse für die selektive Umwandlung von CO₂ in CO, das im Anschluss sowohl als C₁-Baustein, aber auch für zahlreiche Reaktionen (z.B. CO-Konvertierung, Hydroformulierung, Monsanto-Prozess) genutzt werden kann. Weiterhin bietet sich hier möglicherweise ein vielversprechender alternativer Weg, um die Konzentration des Treibhausgases CO₂ effizient zu verringern. Zwei Hürden gilt es aber noch zu überwinden: Zum einen muss die Photostabilität des RuP-TiO₂-CODH-Systems verbessert werden, und zum anderen ist es notwendig, die Abspaltung des Isocyanatliganden während des Katalysezyklus spezifisch zu gestalten. Wir können daher erwarten, dass die Arbeiten von Armstrong, Cummins et al. noch weitere interessante Forschungen nach sich ziehen werden.

Eingegangen am 15. November 2010
Online veröffentlicht am 13. April 2011

-
- [1] G. Wächtershäuser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 200–204; G. Wächtershäuser, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1992**, *58*, 85–201; W. Martin, J. Baross, D. Kelley, M. J. Russell, *Nature Rev. Microbiol.* **2008**, *6*, 805–814.

- [2] J. S. Seewald, M. Y. Zolotov, T. McCollom, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 446–460.
[3] J. Holladay, J. Hu, D. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, *139*, 244–260.
[4] C. Huber, G. Wächtershäuser, *Science* **1997**, *276*, 245–247.
[5] G. Wächtershäuser, *Chem. Biodiversity* **2007**, *4*, 584–602.
[6] V. Svetlitchnyi, C. Peschel, G. Acker, O. Meyer, *J. Bacteriol.* **2001**, *183*, 5134–5144.
[7] L. Wu, R. Wang, *Pharmacol. Rev.* **2005**, *57*, 585–630.
[8] E. L. Maynard, P. A. Lindahl, *Biochemistry* **2001**, *40*, 13262–13267.
[9] J. G. Ferry, *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, *49*, 305–333; S. W. Ragsdale, M. Kumar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2515–2539; S. W. Ragsdale, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2004**, *39*, 165–195.
[10] P. A. Lindahl, *Biochemistry* **2002**, *41*, 2097–2105; S. Groysman, R. H. Holm, *Biochemistry* **2009**, *48*, 2310–2320; D. Huang, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4693–4701.
[11] C. L. Drennan, J. Heo, M. D. Sintchak, E. Schreiter, P. W. Ludden, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 11973–11978.
[12] H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, L. Gremer, R. Huber, O. Meyer, *Science* **2001**, *293*, 1281–1285.
[13] J.-H. Jeoung, H. Dobbek, *Science* **2007**, *318*, 1461–1464.
[14] H. Dobbek, L. Gremer, R. Kiefersauer, R. Huber, O. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 15971–15976.
[15] M. Takuma, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6034–6043; D. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1582–1595.
[16] T. W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S. W. Ragsdale, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2132–2133.
[17] W. H. Koppenol, J. D. Rush, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4429–4430.
[18] M. Rudolph, S. Dautz, E.-G. Jäger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10821–10830.
[19] O. Lazarus, T. W. Woolerton, A. Parkin, M. J. Lukey, E. Reisner, J. Seravalli, E. Pierce, S. W. Ragsdale, F. Sargent, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14154–14155.
[20] J. S. Silvia, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2169–2171.