

# Neues von der biologischen und synthetischen Stickstofffixierung\*\*

Markus G. Scheibel und Sven Schneider\*

Ammoniak · Eisen · Haber-Bosch-Prozess ·  
Nitrogenase · Stickstofffixierung

Die Produktion von Biomasse ist abhängig von der Verfügbarkeit chemisch verwertbarer Stickstoffquellen. Die Synthese von Ammoniak aus Distickstoff erfordert jedoch einen effizienten Katalysator aufgrund der großen Bindungsenergie und kinetischen Stabilität von N<sub>2</sub>. Im Unterschied zur biologischen Stickstofffixierung sind im industriellen Haber-Bosch-Prozess hohe Drücke und Temperaturen erforderlich. Die Produktion von Ammoniak bei milder Reaktionsbedingungen ist daher noch immer ein wichtiges Ziel, das dank neuer Arbeiten über biologische und synthetische Stickstofffixierung ein Stück näher rücken könnte.

Ammoniak wird in der Natur aus Distickstoff durch Bodenbakterien produziert. Selbst mithilfe des effizientesten Enzyms, der [Fe,Mo]-Nitrogenase (N<sub>2</sub>-ase), ist diese Reaktion energetisch relativ kostspielig, und Hydrogenaseaktivität kann nicht vollständig unterdrückt werden. Daher resultiert auch unter optimalen Bedingungen folgende Stöchiometrie:<sup>[1]</sup>



Der komplexe Cofaktor im katalytischen Zentrum (FeMo-co) besteht aus einem Sulfid-verbrückten Cluster mit einem Molybdän- und sieben Eisenionen. Zwei synthetische, monomere Molybdänkomplexe sind bekannt, welche die Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> in Gegenwart von Brønsted-Säure und metallorganischen Reduktionsmitteln katalysieren.<sup>[2]</sup> Für diese funktionellen Modelle wurde ein Mechanismus mit alternierendem e<sup>-</sup>- und H<sup>+</sup>-Transfer vorgeschlagen („Schrock-Zyklus“).<sup>[3]</sup> Theoretische Studien für das biologische Vorbild vermuteten einen ähnlichen, schrittweisen Mechanismus, favorisierten jedoch Eisen-zentrierte N<sub>2</sub>-Aktivierung.<sup>[4]</sup> N<sub>2</sub>-ase-Modellchemie leidet jedoch an der Tatsache, dass die Struktur des FeMo-co noch immer nicht genau bekannt ist: In der Mitte des Clusters wurde ein leichtes Atom (X) durch Röntgenbeugung nachgewiesen.<sup>[5]</sup> Die Auflösung (1.16 Å) ließ allerdings keine genaue Identifizierung (X = O, N oder C) zu. Nachdem zunächst Stickstoff vermutet wurde, spra-

chen spektroskopische Studien jedoch dagegen: <sup>14</sup>N-Hyperfeinwechselwirkungen (HFC) konnten durch Doppelresonanz-Experimente (ENDOR und ESEEM) nur im Protein, aber nicht nach Extraktion des FeMo-co aus der Proteinmatrix detektiert werden.<sup>[6]</sup>

Lancaster et al. berichten nun über die Untersuchung der N<sub>2</sub>-ase mittels Röntgenemissionsspektroskopie. Die Region im Spektrum, welche mehreren überlagerten elektronischen Übergängen Ligand-ns/np → Fe-Kern zuzuordnen ist, wurde analysiert durch Vergleich mit dem apo-(FeMo-co)-Enzym, synthetischen Modellclustern und Vorraussagen durch DFT-Rechnungen.<sup>[7a]</sup> Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Energie des 2s(X) → 1s(Fe)-Übergangs die Unterscheidung zwischen X = O<sup>2-</sup>, N<sup>3-</sup> und C<sup>4-</sup> zulässt und erhielten die beste Übereinstimmung für einen Carbidoliganden. Dieser Vorschlag wird ferner gestützt durch ein neues Strukturmodell durch Röntgenbeugung bei höherer Auflösung (1.0 Å) von Spatzal et al. (Abbildung 1).<sup>[7b]</sup> In dieser Studie wurden

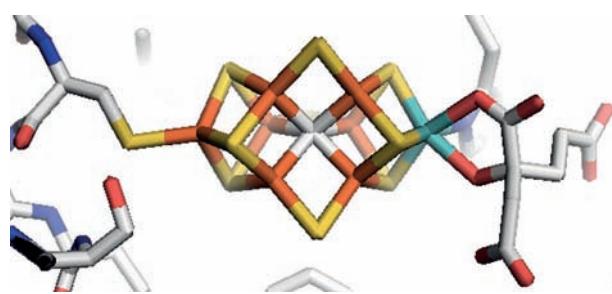


Abbildung 1. Das neueste Modell für den FeMo-co (PDB: 3U7Q; Fe orange, Mo türkis, S gelb, O rot, N blau, C grau).

auch <sup>13</sup>C-Hyperfeinkopplungskonstanten (HFCs) aus ESEEM-Messungen (electron spin echo envelope modulation) an isotopenmarkierter N<sub>2</sub>-ase ermittelt. <sup>13</sup>C-HFCs wurde bereits früher durch ENDOR (electron nuclear double resonance) beobachtet, konnten aber nicht am freien FeMo-co nach Extraktion detektiert werden.<sup>[6b]</sup>

Diese Ergebnisse werfen eine Reihe interessanter Fragen auf, z. B. über die Biosynthese, Verträglichkeit mit physiologischen Bedingungen und chemische Rolle des Carbidoliganden, der in der bioanorganischen Chemie ohne Beispiel ist. Die chemisch unerwartete Zuordnung für X läutet für die N<sub>2</sub>-ase nach der „Interstitial Atom Era“<sup>[8]</sup> eventuell eine „Or-

[\*] M. Sc. M. G. Scheibel, Prof. Dr. S. Schneider

Department Chemie und Pharmazie  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: sven.schneider@chemie.uni-erlangen.de

[\*\*] S.S. dankt der DFG (Emmy-Noether-Programm) für finanzielle Unterstützung.

ganometallic Era“ ein, und wird weitere experimentelle und theoretische Arbeiten stimulieren.

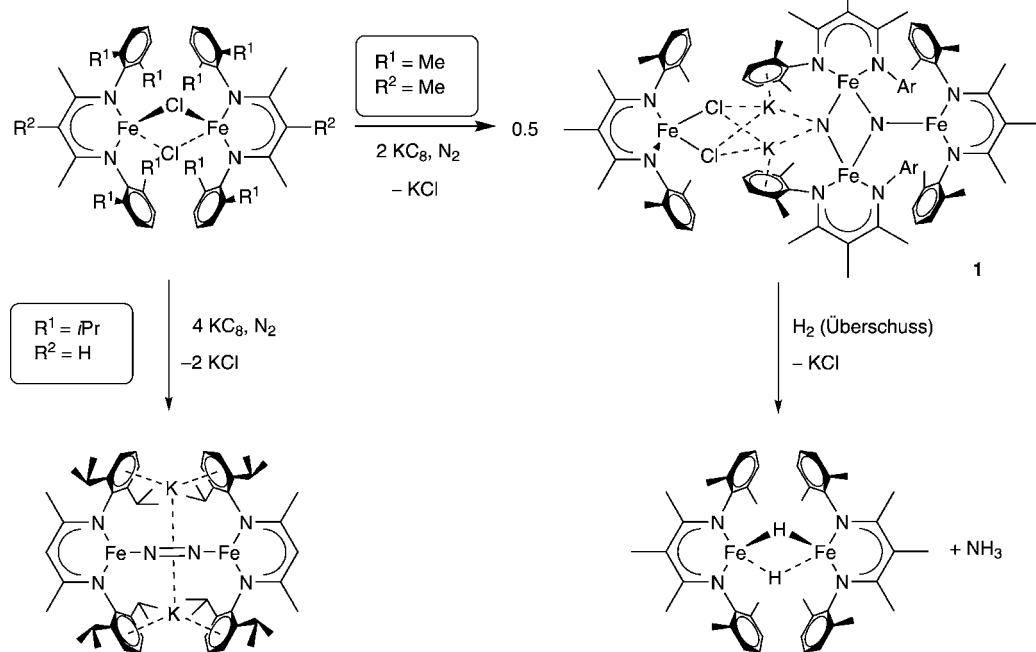
Der Haber-Bosch-Prozess, eines der am besten untersuchten großtechnischen Verfahren, folgt dagegen einem anderen Mechanismus.<sup>[9]</sup> Auch nach über 100 Jahren sind Eisenoxide, unter anderem promotiert mit K<sub>2</sub>O, noch immer die wichtigsten Präkatalysatoren und werden durch In-situ-Aktivierung in „Ammoniak-Eisen“ überführt, den komplexen, nanostrukturierten Katalysator. Durch spektroskopische Studien an Fe-Einkristalloberflächen und theoretische Arbeiten konnte ein detailliertes Modell entwickelt werden, das die Mikrokinetik unter „realen“ Bedingungen erklärt: Geschwindigkeitsbestimmender, dissoziativer N<sub>2</sub>-Chemisorption folgt schrittweise Hydrierung zu NH<sub>3</sub>. Kalium-Promotion erniedrigt lokal die Austrittsarbeit durch Injektion von Elektronen in das Leitungsband und erhöht somit den Ladungstransfer zum adsorbierten Stickstoff in der Nähe der Kaliumatome.

Die Spaltung der N<sub>2</sub>-Dreifachbindung durch molekulare Metallkomplexe wurde ebenso bereits mehrfach demonstriert, jedoch nur für frühe und mittlere Übergangsmetalle, d. h. nicht oberhalb von Gruppe 6.<sup>[10]</sup> Holland und Mitarbeiter berichten nun über die N<sub>2</sub>-Spaltung an Diketiminatokomplexen des Eisens. Dieses Ergebnis ist besonders interessant, da in früheren Arbeiten unter Verwendung sterisch anspruchsvollerer Diketiminatliganden nur mäßige N<sub>2</sub>-Aktivierung erreicht wurde (Schema 1):<sup>[11]</sup>

1. Der generelle Trend abnehmender Bindungsenergien für zweiatomiges [M≡N]<sup>+</sup> (M = Ti–Cu) spiegelt sich in der Seltenheit terminaler Nitridokomplexe später Übergangsmetalle wider.<sup>[12]</sup> Wenige hochvalente Nitridokomplexe des Eisens konnten bisher isoliert werden.<sup>[13]</sup> Dazu wurden sterisch anspruchsvolle Liganden verwendet, welche die Stabi-

lisierung von Fe≡N-Bindungen in geeigneten Koordinationspolyedern ermöglichen und bimolekulare Zersetzung, z.B. durch reduktive N-N-Kupplung, verhindern. Im hier vorliegenden Fall ermöglicht der kleinere Ligand die Bildung von verbrückenden Nitridoliganden mit hohen Koordinationszahlen. Somit werden M-N-Mehrfachbindungen und hohen formale Oxidationsstufen für das Eisen vermieden. Der Vergleich mit der N<sub>2</sub>-Chemisorption auf Fe(111)-Oberflächen bietet sich somit an: Hier werden die besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeiten auf N<sub>ad</sub>-Wechselwirkungen mit teilweise exponierten Fe-Atomen unter der Oberfläche zurückgeführt.<sup>[9]</sup> Weiterhin wird ein Nitridoligand von **1** zusätzlich durch Koordination an Lewis-saure K<sup>+</sup>-Ionen stabilisiert. Diese Beobachtung zeigt somit modellhaft, dass K-N-Wechselwirkungen für promovierte Katalysatoren von Relevanz sein könnten.

2. Im Falle früher Übergangsmetallkomplexe wurde besonders starke Aktivierung für seitlich verbrückend koordiniertes N<sub>2</sub> ( $\mu_2\text{:}\eta^2,\eta^2$ ) im Vergleich zur linearen Koordination ( $\mu_2\text{:}\eta^1,\eta^1$ ) auf die stärkere Population von Orbitalen mit N-N-antibindendem Charakter zurückgeführt.<sup>[14]</sup> Entsprechend wurde rasche N<sub>2</sub>-Funktionalisierung (z.B. mit H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>) und -Spaltung für  $\mu_2\text{:}\eta^2,\eta^2$ -N<sub>2</sub>-Komplexe von Metallen der Gruppen 4 und 5 beschrieben.<sup>[15]</sup> Der verringerte sterische Anspruch des Stützliganden von **1** ermöglicht eventuell vorteilhafte „side-on“-Koordination des N<sub>2</sub>. Interessanterweise wurde nur schwache N<sub>2</sub>-Aktivierung für (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Fe( $\mu_2\text{:}\eta^2,\eta^2$ -N<sub>2</sub>)Fe(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> anhand von DFT-Rechnungen vorausgesagt.<sup>[14b]</sup> Allerdings weist das {Fe(N)<sub>2</sub>Fe}-Fragment von **1** eine höhere Valenzelektronenzahl auf, und weitere Stabilisierung erfolgt durch Koordination eines trigonal koordinierten Eisen(II)-High-Spin-Ions, das starke antiferromagnetische Kopplung mit den beiden vierfach koordinierten Eisen(III)-High-Spin-



**Schema 1.** Aktivierung von N<sub>2</sub> mit Diketiminatokomplexen des Eisens.

Zentren aufweist. Insgesamt bleibt daher die interessante Frage, ob alle Fe-Zentren und das komplexe Spinkopp lungsschema nicht nur für die Grundzustandstabilisierung des Produkts, sondern auch für die günstige Geschwindigkeit der  $6e^-$ -Reduktion von  $N_2$  wichtig sind.

Die hohe Stabilität der  $d^0$ -Nitridokomplexe früher Übergangsmetalle, die aus  $N_2$ -Spaltung resultieren, behindert deren weitere Funktionalisierung.<sup>[10]</sup> Komplex **1** reagiert dagegen mit  $H_2$  bei Raumtemperatur als seltenes Beispiel für die Bildung wesentlicher Mengen von  $NH_3$  (um 40 %) aus den Elementen (Schema 1).<sup>[16]</sup> Partielle Hydrogenolyse zweiker niger Eisen- $\mu$ -Nitrido- zu Eisen- $\mu$ -Imidokomplexen und die vollständige Hydrogenolyse eines terminalen Nitridokomplexes des Rutheniums mit einem kooperativen Liganden für die  $H_2$ -Heterolyse wurden bereits früher beschrieben.<sup>[17]</sup> Während diese Nitridokomplexe nicht aus  $N_2$  erhalten wurden, führte die kooperative  $N_2$ - und  $H_2$ -Aktivierung an zwei getrennten Metallkomplexen in der Tat zu  $NH_3$ .<sup>[16a]</sup> Bis heute konnten auf diese Routen nur substöchiometrische Mengen Ammoniak gewonnen werden. Diese Beispiele, wie auch die neue Arbeit von Holland et al., unterstreichen allerdings, dass der Einsatz kooperativer Systeme eine vielversprechende Strategie für beide Aufgaben darstellt. Auch wenn zu diesem Zeitpunkt nicht abzusehen ist, dass der Haber-Bosch-Prozess kurz- oder mittelfristig durch ein effizienteres Verfahren ersetzt werden kann, bilden die beschriebenen Meilensteine eine wichtige Grundlage zum besseren Verständnis der mechanistischen Details biologischer und synthetischer Stickstofffixierung, und zur Synthese anderer nützlicher Produkte durch  $N_2$ -Funktionalisierung.

Eingegangen am 8. Januar 2012

Online veröffentlicht am 12. März 2012

- 
- [1] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
  - [2] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76; b) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120.
  - [3] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512.
- 

- [4] J. C. Peters, M. P. Mehn in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 81–119.
- [5] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- [6] a) T.-C. Yang, N. K. Maeser, M. Laryukhin, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12804; b) D. Lukyanov, V. Pelmenschikov, N. Maeser, M. Laryukhin, T. C. Yang, L. Noddeman, D. R. Dean, D. A. Case, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11437.
- [7] a) K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974; b) T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940.
- [8] S. C. Lee, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135.
- [9] R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schütt, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2501–2575.
- [10] M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1061.
- [11] a) J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756; b) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780.
- [12] a) J. F. Harrison, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 679; b) J. F. Berry, *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 28.
- [13] a) C. T. Saouma, J. Peters, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 920; b) J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.*, DOI: 10.1038/ncomms1718.
- [14] a) F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1280; b) G. Cavigliasso, L. Wilson, S. McAlpine, M. Attar, R. Stranger, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4529.
- [15] a) Y. Ohki, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3180; b) G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444.
- [16] a) Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540; b) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527; c) J. D. Gilbertson, N. K. Szymczak, D. R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10184.
- [17] a) S. D. Brown, M. P. Mehn, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13146; b) B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 532.