

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_2 . Im Unterschied zur biologischen Stickstofffixierung sind im industriellen Haber-Bosch-Prozess hohe Drücke und Temperaturen erforderlich. Die Produktion von Ammoniak bei milderen 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_2 -ase), ist diese Reaktion energetisch relativ kostspielig, und Hydrogenaseaktivität kann nicht vollständig unterdrückt werden. Daher resultiert auch unter optimalen Bedingungen folgende Stöchiometrie:^[1]



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_2 zu NH_3 in Gegenwart von Brønsted-Säure und metallorganischen Reduktionsmitteln katalysieren.^[2] Für diese funktionellen Modelle wurde ein Mechanismus mit alternierendem e^- - und H^+ -Transfer vorgeschlagen („Schrock-Zyklus“).^[3] Theoretische Studien für das biologische Vorbild vermuteten einen ähnlichen, schrittweisen Mechanismus, favorisierten jedoch Eisen-zentrierte N_2 -Aktivierung.^[4] N_2 -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.^[5] Die Auflösung (1.16 Å) ließ allerdings keine genaue Identifizierung (X = O, N oder C) zu. Nachdem zunächst Stickstoff vermutet wurde, sprachen

spektroskopische Studien jedoch dagegen: ^{14}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.^[6]

Lancaster et al. berichten nun über die Untersuchung der N_2 -ase mittels Röntgenemissionsspektroskopie. Die Region im Spektrum, welche mehreren überlagerten elektronischen Übergängen Ligand- $ns/np \rightarrow Fe$ -Kern zuzuordnen ist, wurde analysiert durch Vergleich mit dem apo-(FeMo-co)-Enzym, synthetischen Modellclustern und Voraussagen durch DFT-Rechnungen.^[7a] Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Energie des $2s(X) \rightarrow 1s(Fe)$ -Übergangs die Unterscheidung zwischen $X = O^{2-}$, N^{3-} und C^{4-} zulässt und erhielten die beste Übereinstimmung für einen Carbidioliganden. Dieser Vorschlag wird ferner gestützt durch ein neues Strukturmodell durch Röntgenbeugung bei höherer Auflösung (1.0 Å) von Spatzal et al. (Abbildung 1).^[7b] In dieser Studie wurden

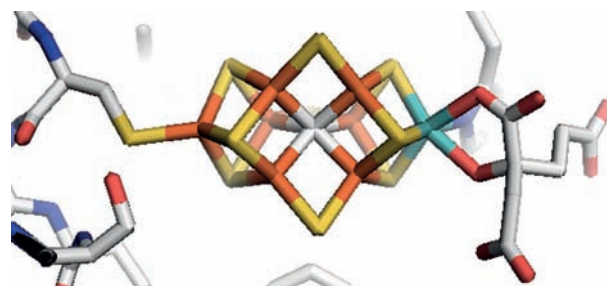


Abbildung 1. Das neueste Modell für den FeMo-co (PDB: 3U7Q; Fe orange, Mo türkis, S gelb, O rot, N blau, C grau).

auch ^{13}C -Hyperfeinkopplungskonstanten (HFCs) aus ESEEM-Messungen (electron spin echo envelope modulation) an isotoopenmarkierter N_2 -ase ermittelt. ^{13}C -HFCs wurde bereits früher durch ENDOR (electron nuclear double resonance) beobachtet, konnten aber nicht am freien FeMo-co nach Extraktion detektiert werden.^[6b]

Diese Ergebnisse werfen eine Reihe interessanter Fragen auf, z. B. über die Biosynthese, Verträglichkeit mit physiologischen Bedingungen und chemische Rolle des Carbidioliganden, der in der bioanorganischen Chemie ohne Beispiel ist. Die chemisch unerwartete Zuordnung für X lautet für die N_2 -ase nach der „Interstitial Atom Era“^[8] 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.

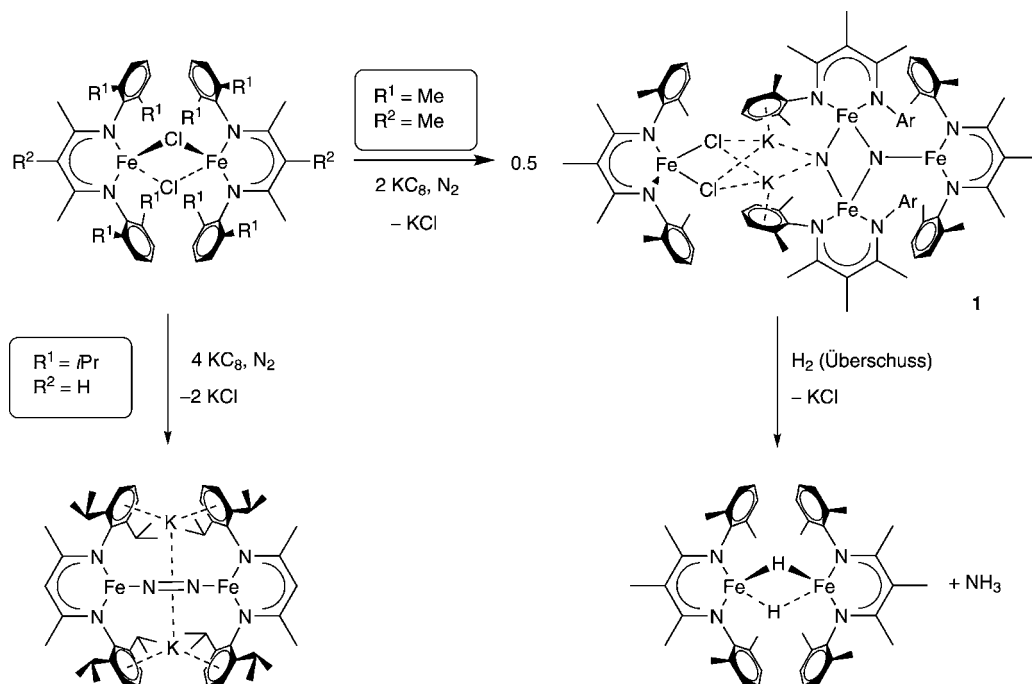
Der Haber-Bosch-Prozess, eines der am besten untersuchten großtechnischen Verfahren, folgt dagegen einem anderen Mechanismus.^[9] Auch nach über 100 Jahren sind Eisenoxide, unter anderem promotiert mit K₂O, noch immer die wichtigsten Präkatalysatoren und werden durch In-situ-Aktivierung in „Ammoniak-Eisen“ 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 N₂-Chemisorption folgt schrittweise Hydrierung zu NH₃. Kalium-Promotierung 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 N₂-Dreifachbindung durch molekulare Metallkomplexe wurde ebenso bereits mehrfach demonstriert, jedoch nur für frühe und mittlere Übergangsmetalle, d. h. nicht oberhalb von Gruppe 6.^[10] Holland und Mitarbeiter berichten nun über die N₂-Spaltung an Diketiminatokomplexen des Eisens. Dieses Ergebnis ist besonders interessant, da in früheren Arbeiten unter Verwendung sterisch anspruchsvollerer Diketiminatoliganden nur mäßige N₂-Aktivierung erreicht wurde (Schema 1):^[11]

1. Der generelle Trend abnehmender Bindungsenergien für zweiatomiges [M≡N]⁺ (M = Ti–Cu) spiegelt sich in der Seltenheit terminaler Nitridokomplexe später Übergangsmetalle wider.^[12] Wenige hochvalente Nitridokomplexe des Eisens konnten bisher isoliert werden.^[13] 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 N₂-Chemisorption auf Fe(111)-Oberflächen bietet sich somit an: Hier werden die besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeiten auf N_{ad}-Wechselwirkungen mit teilweise exponierten Fe-Atomen unter der Oberfläche zurückgeführt.^[9] Weiterhin wird ein Nitridoligand von **1** zusätzlich durch Koordination an Lewis-saure K⁺-Ionen stabilisiert. Diese Beobachtung zeigt somit modellhaft, dass K–N-Wechselwirkungen für promotorisierte Katalysatoren von Relevanz sein könnten.

2. Im Falle früher Übergangsmetallkomplexe wurde besonders starke Aktivierung für seitlich verbrückend koordiniertes N₂ (μ₂:η²,η²) im Vergleich zur linearen Koordination (μ₂:η¹,η¹) auf die stärkere Population von Orbitalen mit N–N-antibindendem Charakter zurückgeführt.^[14] Entsprechend wurde rasche N₂-Funktionalisierung (z. B. mit H₂ oder CO₂) und -Spaltung für μ₂:η²,η²-N₂-Komplexe von Metallen der Gruppen 4 und 5 beschrieben.^[15] Der verringerte sterische Anspruch des Stützliganden von **1** ermöglicht eventuell vorteilhafte „side-on“-Koordination des N₂. Interessanterweise wurde nur schwache N₂-Aktivierung für (R₂N)₂Fe(μ₂:η²,η²-N₂)Fe(NR₂)₂ anhand von DFT-Rechnungen vorausgesagt.^[14b] Allerdings weist das [Fe(N)₂Fe]-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 N₂ mit Diketiminatokomplexen des Eisens.

Zentren aufweist. Insgesamt bleibt daher die interessante Frage, ob alle Fe-Zentren und das komplexe Spinkopplungsschema 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.^[10] 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).^[16] Partielle Hydrogenolyse zweier Eiseneren- μ -Nitrido- zu Eiseneren- μ -Imidokomplexen und die vollständige Hydrogenolyse eines terminalen Nitridokomplexes des Rutheniums mit einem kooperativen Liganden für die H_2 -Heterolyse wurden bereits früher beschrieben.^[17] 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 .^[16a] 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. Lukoyanov, V. Pelmenchikov, N. Maeser, M. Laryukhin, T. C. Yang, L. Noodleman, 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. Schüth, 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.