

Katalytische Wasserstoffoxidation: Beginn einer neuen Eisenzeit**

Trevor R. Simmons und Vincent Artero*

Bioanorganische Chemie · Homogene Katalyse ·
Hydride · Hydrogenasen · Wasserstoff

Die Erzeugung von Wasserstoff (H_2) aus Wasser ist eine zuverlässige Methode, um erneuerbare Energien (z. B. Sonnen- und Windenergie) in chemischer Form zu speichern. Bei Bedarf kann diese Energie anschließend als elektrischer Strom durch H_2 -Oxidation in Brennstoffzellen freigesetzt werden. Gegenwärtig erfüllen jedoch nur Edelmetalle die technischen Anforderungen für eine Verwendung in Brennstoffzellen. Anregungen für alternative Katalysatoren, die auf häufig vorkommenden Elementen basieren, bietet die Natur mit den Hydrogenase-Enzymen, welche lediglich Nickel und/oder Eisen verwenden und dabei als Katalysatoren mit Platin-katalysatoren in der reversiblen H_2 -Entwicklung/Oxidation wetteifern.^[1]

Ausführliche biochemische, strukturelle und mechanistische Informationen wurden insbesondere über NiFe-Hydrogenasen gesammelt (Abbildung 1). Ihr heterodimetallisches aktives Zentrum enthält ein Nickelion, das durch vier de-

protonierte Cysteinreste (Thiolatform) gebunden ist, von denen zwei ein Eisenion verbrücken. Ein CO- und zwei CN⁻-Liganden sind ebenfalls an das Fe^{II}-Zentrum gebunden. Obwohl mehrere Mimetika dieses aktiven Zentrums nach seiner Strukturaufklärung veröffentlicht wurden,^[2] war der Aufbau struktureller Modellverbindungen, die zudem eine enzymatische Aktivität reproduzieren, seit langem eine Herausforderung für Chemiker (Abbildung 2). Tatsächlich erwies sich bis 2009 keines dieser Strukturmodelle als katalytisch aktiv. Nur der Einsatz metallorganischer Rutheniumeinheiten als Surrogate für das $\{Fe^II(CN)_2(CO)\}$ -Fragment ermöglichte die Herstellung von aktiven Katalysatoren zunächst für die H_2 -Entwicklung^[3] und später für dessen Oxidation.^[4] In beiden Fällen beinhaltet die aktive Zwischenstufe einen Hydridliganden (H^-) in verbrückender Weise zwischen den

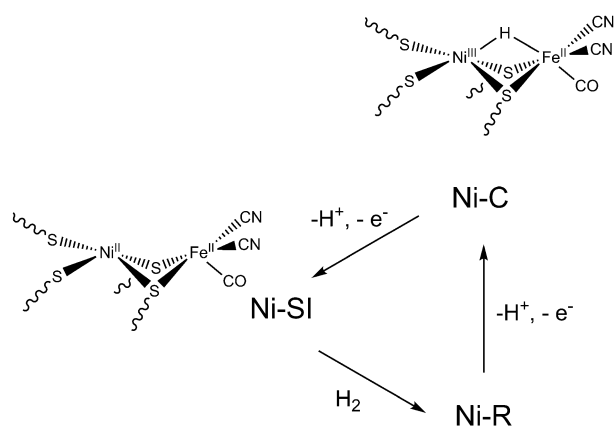
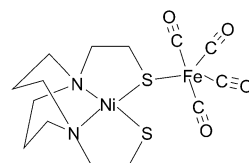
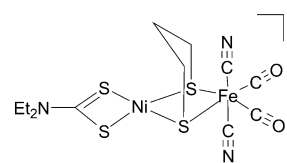


Abbildung 1. Mechanismus der katalytischen H_2 -Oxidation mittels [Ni-Fe]-Hydrogenase.

Frühe Strukturmodelle

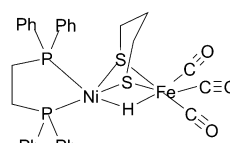


Darensbourg et al. 1996

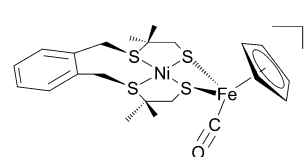


Tatsumi et al. 2005

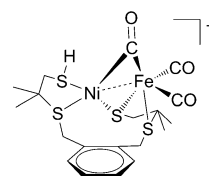
H_2 -entwickelnde Mimetika



Rauchfuss et al. 2009



Canaguier et al. 2010



Lubitz et al. 2012

Abbildung 2. Ausgewählte Strukturmodelle (oben) und Darstellung der H_2 -erzeugenden Funktionsmodelle (unten) des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase (Literaturangaben im Text).

[*] Dr. T. R. Simmons, Dr. V. Artero
Laboratory of Chemistry and Biology of Metals
University Joseph Fourier, CNRS, CEA
17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)
E-Mail: vincent.artero@cea.fr

[**] Wir danken der French National Research Agency (ANR, NiFe-Cat ANR-10-BLAN-711 und Labex-Programm ARCAN, 11-LABX-003) und dem European Research Council unter dem European Union's Seventh Framework Programme (FP/2007-2013)/ERC Grant Agreement n.306398 für ihre Unterstützung.

beiden Metallzentren^[3c,f,4a] und ist somit für den Ni-C-Zu-stand von NiFe-Hydrogenasen von Bedeutung (Abbildung 1).^[5]

Ein nächster Meilenstein war die Entwicklung von nickel- und eisenbasierten Funktionsmodellen. Drei derartige Systeme (Abbildung 2) wurden veröffentlicht, deren katalytische Aktivität allerdings auf die H₂-Entwicklung^[6] begrenzt ist und die erneut eine verbrückende Hydridspezies als reaktives Intermediat beinhalten. Eine neue Arbeit von Ogo und Mitarbeitern beschreibt nun ein neuartiges Nickel-Eisen-Mimetikum (Abbildung 3), das instande ist, sowohl die Wasserstoffentwicklung als auch dessen Oxidation zu vermitteln und das somit erstmalig die bidirektionale Aktivität

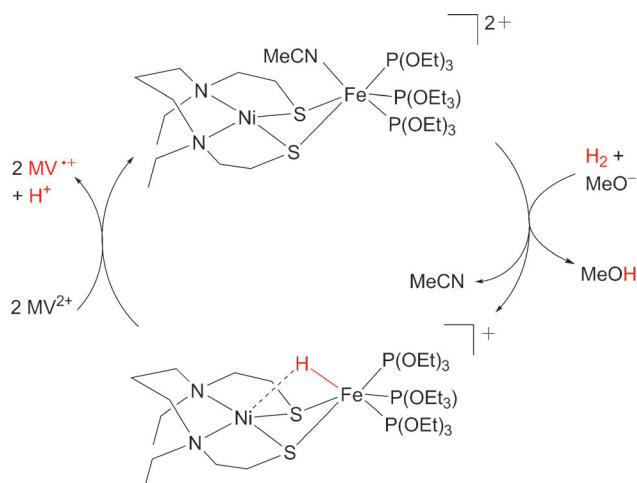


Abbildung 3. Struktur und Reaktivität des neuartigen NiFe-Mimetikums der Arbeitsgruppe Ogo.

der [NiFe]-Hydrogenasen an einem zweikernigen Zentrum nachbildet.^[7]

Das wahrscheinlich für seine Funktionalität verantwortliche Novum dieses Mimetikums beruht auf dem Einsatz von drei Triethylphosphit-Liganden (P(OEt)₃) zur Abstimmung der elektronischen Eigenschaften des Eisenzentrums, sodass die Koordination des H₂ als erster Schritt für dessen Aktivierung gefördert wird. Eine heterolytische Spaltung des H₂ ist in Gegenwart von Methanolat begünstigt, welches als starke Base ein Proton aufnimmt, während ein Hydridligand an das Eisenzentrum koordiniert bleibt. Eine Oxidation mit Methylviologen (MV²⁺) und die Abgabe eines Protons regenerieren die Ausgangsverbindung aus dieser Hydridspezies. Die Gesamtreaktion ist die Zweielektronenoxidation des molekularen Wasserstoffs, deren Ablauf sowohl durch die Hydrogenase als auch durch die Anode einer H₂-

Brennstoffzelle herbeigeführt wird. Diese neue Nickel-Eisen-Verbindung erreicht nur einen einzigen Turnover mit 12 % Ausbeute, obwohl eine bessere Ausbeute (45 %) messbar war, wenn ein stärkeres Oxidationsmittel wie etwa das Ferroceniumion eingesetzt wurde. Das System arbeitet zudem weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht, wie es die Notwendigkeit einer starken Base zur Aktivierung von H₂ belegt, während der natürliche Vorgang in Wasser bei neutralem pH abläuft. Ebenso ist eine starke Säure erforderlich, um H₂ aus der Hydridspezies zu erzeugen. Obwohl dieses System ein vielversprechender Katalysator zur Wasserstoffentwicklung ist, bleiben hohe unvermeidbare Überspannungen ein Problem; dies ist auch von anderen NiFe-Mimetika bekannt.^[6a,c,d] Nichtsdestoweniger vermittelt diese neuartige Nickel-Eisen-Verbindung sowohl die Wasserstoffoxidation als auch die Wasserstoffentwicklung, ein Verhalten, das bisher nur auf eine einzige Reihe von einkernigen Nickelkatalysatoren beschränkt war.^[8]

In Übereinstimmung mit diesem Befund steht die kürzliche Veröffentlichung von Bullock und Mitarbeitern, derzufolge ein einkerniger Eisendiphosphinkomplex als ein Elektrokatalysator zur H₂-Oxidation fungieren kann (Abbildung 4).^[9] Erneut wurden hier die elektronischen Eigenschaften des Eisenzentrums mithilfe eines funktionalisierten Cyclopentadienyl-Liganden (C₆F₅Cp⁻) abgestimmt. Ähnliche von Bullock veröffentlichte Systeme banden zwar ebenfalls H₂, waren aber lediglich in der Lage, den H/D-Austausch aus einer Mischung von H₂ und D₂ zu vermitteln.^[10] Die Modifizierung des Cp⁻-Liganden mit einer elektronenziehenden Gruppe macht das gebundene H₂ genügend sauer, um eine H₂-Oxidation zu ermöglichen. Genau wie bei den zuvor von DuBois konzipierten Nickelkomplexen^[8] wurde in den Diphosphinliganden eine Aminfunktion eingefügt, die als ein Protonentransferrelais dient und eine schnelle Deprotonie-

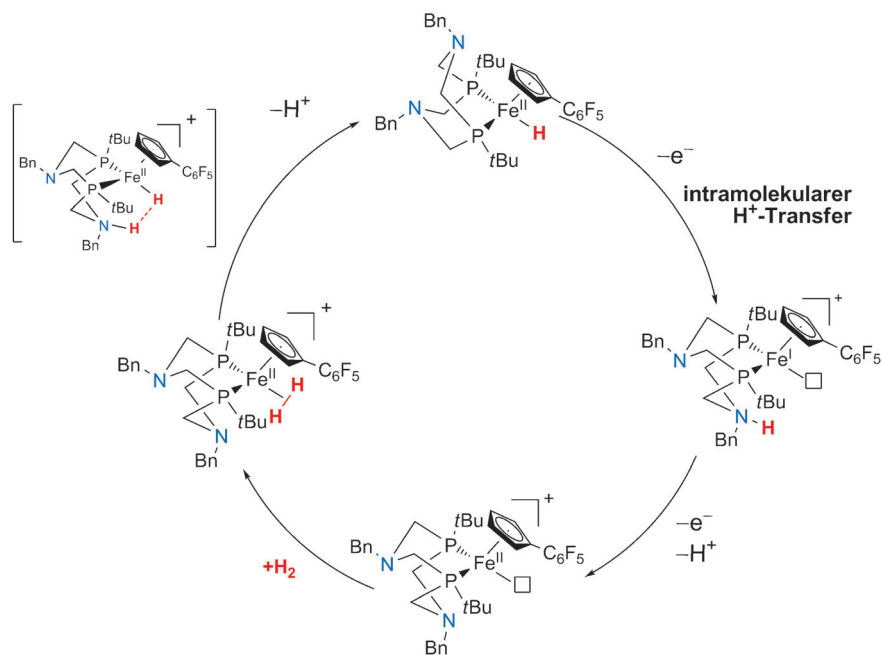


Abbildung 4. Katalytischer Mechanismus der H₂-Oxidation, vermittelt durch den einkernigen Eisendiphosphinkomplex von Bullock und Mitarbeitern.

rung des koordinierten H_2 -Moleküls unter Bildung eines terminalen Hydridkomplexes unterstützt. Dieses System vermittelt eine elektrisch unterstützte H_2 -Oxidation (1 atm und $22^\circ C$) aus C_6H_5F -Lösungen von *N*-Methylpyrrolidin mit einer Turnoverfrequenz von $0.66\text{--}2.0\text{ s}^{-1}$ und einem geschätzten Überspannungsbedarf von $160\text{--}200\text{ mV}$. Damit eine Katalyse stattfindet, müssen koordinierende Spezies allerdings aus dem Medium ausgeschlossen werden, was jede unmittelbare Nutzung in Wasser ausschließt.

Die beiden Systeme von Ogo und Bullock haben mehrere gemeinsame Eigenschaften: 1) Sie enthalten elektronenreiche Low-Spin- d^6 -Zentren, koordiniert mit weichen zweizähligen Liganden (eine Nickel-Bisthiolatgruppe in dem einen und ein Diphosphin im anderen Fall); 2) sie wechselwirken mit H_2 ; im Fall des Ogo-Systems ist jedoch nicht endgültig nachgewiesen, dass Fe die primäre Bindungsstelle ist, während die H_2 -Bindung an Ni^{II} -Zentren jetzt belegt ist;^[11] 3) in beiden ist ein Fe-gebundener, terminaler Hydridligand stabilisiert; 4) sie können molekulares H_2 in Elektronen und Protonen spalten.

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zwischen dem System von Ogo und dem aktiven Zentrum der $[NiFe]$ -Hydrogenase sollte ein direkter Vergleich der katalytischen Mechanismen vermieden werden. Weitere charakterisierte^[4a,6a,b] oder computerberechnete^[3c,f,6c,12] zweikernige Hydridderivate basierend auf einem $\{Ni^{II}(\mu-SR)_2M\}$ -Kern, in denen M ein Low-Spin- d^6 -Metallzentrum ist, weisen eine verbrückte Struktur auf, im Gegensatz zum besagten Komplex, der ein terminal gebundenes Hydrid beinhaltet. Ein solcher NiRu-Komplex der Arbeitsgruppe Ogo^[4a] mit einem verbrückten Hydrid ist in der H_2 -Oxidation aktiv, sodass es schwierig ist, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen einer terminalen Bindungsweise und der H_2 -Aktivierung aufzustellen. Selbst wenn diese beiden Komplexe mit terminal Fe-gebundenen Hydriden mit einer H_2 -Aktivierung verbunden sind, steht dies nicht im Einklang mit der Beobachtung eines verbrückten Hydrids im Ni-C-Zustand des Enzyms.^[5] Davon abgesehen bleibt die Herstellung eines verbrückten Hydridderivats, welches die elektronische Ni^{III}/Fe^{II} -Struktur des Ni-C-Zustand nachbildet, schwer nachvollziehbar. Das Ni^{II}/Fe^{II} -Zentrum des Ogo-Hydridderivats könnte dem Ni-R-Zustand (Abbildung 1) des Enzyms entsprechen; jedoch existieren weder endgültige Daten bezüglich des Charakters des hinzukommenden Liganden (H_2 , H^- , ...) noch über seine Bindungsweise an den $\{Ni^{II}(\mu-SR)_2Fe^{II}\}$ -Kern.

Nur sehr wenige Systeme, die auf Übergangsmetallsystemen der ersten Reihe basieren, katalysieren die Wasserstoffoxidation unter technisch relevanten Bedingungen.^[8,13] Wie die neuen Ergebnisse von Ogo^[7] und Bullock^[9] deutlich zeigen, erzielen Chemiker kontinuierliche Fortschritte hin zu einem besseren Verständnis, wie die Natur häufig vorkom-

mende Metalle nutzt, um komplexe Reaktionen auszuführen. Gleichzeitig fließen diese Kenntnisse in die Entwicklung origineller Katalysesysteme ein, die für technische Anwendungen demnächst bereitstehen.

Eingegangen am 8. April 2013

Online veröffentlicht am 21. Mai 2013

- [1] J. A. Cracknell, K. A. Vincent, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2439–2461.
- [2] a) C. H. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2551–2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2390–2393; b) S. Canaguier, V. Artero, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2008**, 315–325; c) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274; d) Z. L. Li, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8950–8951.
- [3] a) Y. Oudart, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4334–4336; b) Y. Oudart, V. Artero, J. Pécaut, C. Lebrun, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2613–2626; c) S. Canaguier, L. Vaccaro, V. Artero, R. Ostermann, J. Pécaut, M. J. Field, M. Fontecave, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9350–9365; d) S. Canaguier, M. Fontecave, V. Artero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1094–1099; e) S. Canaguier, V. Fourmond, C. U. Perotto, J. Fize, J. Pécaut, M. Fontecave, M. J. Field, V. Artero, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5004–5006; f) L. Vaccaro, V. Artero, S. Canaguier, M. Fontecave, M. J. Field, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3043–3049.
- [4] a) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science* **2007**, *316*, 585–587; b) T. Matsumoto, B. Kure, S. Ogo, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 970–971.
- [5] M. Brecht, M. van Gastel, T. Buhrke, B. Friedrich, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13075–13083.
- [6] a) B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942–6943; b) B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14877–14885; c) S. Canaguier, M. Field, Y. Oudart, J. Pécaut, M. Fontecave, V. Artero, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5876–5878; d) K. Weber, T. Krämer, H. S. Shafaat, T. Weyhermüller, E. Bill, M. van Gastel, F. Neese, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20745–20755.
- [7] S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science* **2013**, *339*, 682–684.
- [8] a) A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 358–366; b) S. E. Smith, J. Y. Yang, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3206–3209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3152–3155; c) A. Le Goff, V. Artero, B. Joussetme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Metaye, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384–1387.
- [9] T. Liu, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 228–233.
- [10] T. B. Liu, S. T. Chen, M. J. O'Hagan, M. R. DuBois, R. M. Bullock, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6257–6272.
- [11] C. Tsay, J. C. Peters, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1313–1318.
- [12] V. Fourmond, S. Canaguier, B. Golly, M. J. Field, M. Fontecave, V. Artero, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2417–2427.
- [13] J. M. Camara, T. B. Rauchfuss, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 26–30.