

Fixierung von CO_2 durch Hydrierung mit chemischen oder enzymatischen Methoden

Matthias Beller* und Uwe T. Bornscheuer*

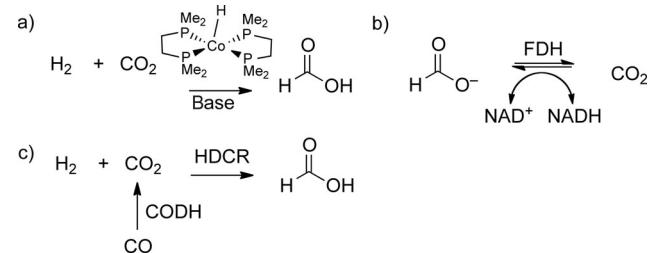
Armeisensäure · Enzyme · Katalyse · Kohlendioxid · Mikrobiologie

Heutige CO_2 -Emissionen basieren überwiegend auf der Verbrennung fossiler Ressourcen und werden auf 3.2 Gigatonnen pro Jahr geschätzt. Tatsächlich ist die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre von einem vorindustriellen Niveau von 280 ppm in der Mitte des 18. Jahrhunderts auf 383 ppm im Jahr 2010 gestiegen.^[1] Daraus folgend wurde geschätzt, dass die ökologische Pufferkapazität der Biosphäre bereits in den 1980er Jahren erreicht wurde und sie bereits jetzt überschritten wird. Leider hat CO_2 die höchste Oxidationsstufe von Kohlenstoff und erfordert daher einen großen Energieaufwand, um es in wertvolle Chemikalien zu überführen. Abgesehen von traditionellen Anwendungen in der Synthese, wie der Carboxylierung von Grignard-Reagentien, gibt es nur einige wenige großindustrielle Verfahren, bei denen CO_2 verwendet wird. Beispiele sind die Harnstoffsynthese (ca. 95 Mio. Jahrestonnen) und die Kolbe-Schmitt-Reaktion zur Herstellung von Salicylsäure (70000 Jahrestonnen). Darüber hinaus wird Kohlendioxid in kleineren Mengen in Synthesegas zur Herstellung von Methanol (20 Mio. Jahrestonnen) und seit kurzem auch zur Synthese von (Poly)carbonaten durch Carboxylierung von Epoxiden mit einer geschätzten Produktion von ca. 150000 Jahrestonnen genutzt. Allerdings ist jeder großtechnische Prozess zur Fixierung von CO_2 unter Berücksichtigung des enormen jährlichen Kohlendioxidausstoßes nur ein „Tropfen auf den heißen Stein“. Gleichwohl kann die Verwendung von Kohlendioxid als C₁-Baustein zur Herstellung von Chemikalien oder Kraftstoffen die Basis für eine „grüne“, nachhaltigere chemische Industrie bilden. In diesem Zusammenhang wurden kürzlich bedeutende Fortschritte bei der Reduktion von Kohlendioxid oder Bicarbonat mit metallorganischer und Enzymkatalyse erzielt.

Eine vielversprechende Strategie zur Nutzung von Kohlendioxid ist die Kombination mit „grünem“ Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen zur Synthese von Armeisensäure oder Formiat. Dieses Konzept hat den zusätzlichen

Charme, dass ein möglicher Überschuss erneuerbarer Energien zur Herstellung von Wasserstoff als alternativem Treibstoff genutzt werden kann, der wegen der Reversibilität des Systems sicher gelagert und transportiert werden kann.

In der Vergangenheit benötigten chemische Verfahren zur Überführung von CO_2 und H_2 in Armeisensäure durch metallorganische Homogen- oder Heterogenkatalysatoren oft sehr hohe Drücke und Temperaturen. Besonders in jüngster Zeit wurden deutlich verbesserte Ir-Katalysatoren^[2] zur reversiblen Hydrierung von Kohlendioxid ebenso wie Co- und Fe-Katalysatoren beschrieben, die unter milden Bedingungen^[3] aktiv sind. Für alle diese Katalysatoren wurden recht hohe Wechselzahlen (turnover frequencies, TOFs) ermittelt (Ir: TOF von 150000 h^{-1} bei 200 °C mit jeweils 30 bar CO_2 und H_2 ; Co: TOF von 3400 h^{-1} bei Raumtemperatur und 1 atm; 74000 h^{-1} bei 20 atm; Fe: 770 h^{-1} bei 80 °C und 60 bar; Schema 1 a).



Schema 1. a) Metallkatalysatoren wie das jüngst beschriebene $[\text{Co}\{1,2\text{-bis(dimethylphosphoryl)ethan}\}_2\text{H}]$ erzeugen Armeisensäure in Gegenwart einer Base bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur. b) Die bestens untersuchte FDH aus *C. boidinii* ist sehr nützlich für die Rückgewinnung des Kofaktors NAD^+ , aber nur wenige FDHs sind bekannt, die die umgekehrte Bildung von Armeisensäure aus CO_2 und H_2 mit ausreichender Aktivität katalysieren. c) Die HDCR aus *A. woodii* kann Armeisensäure direkt aus CO_2 und H_2 mit sehr hohen Umsatzraten bilden. In Kombination mit einer CODH kann sogar Kohlenmonoxid als Ausgangsverbindung genutzt werden. Die weiteren benötigten Enzyme und Kofaktoren sind nicht gezeigt.

Vielversprechende Alternativen zu diesen synthetischen Katalysatoren sind biologische Systeme oder die Nutzung isolierter Enzyme (für aktuelle Übersichtsartikel siehe Lit. [1,4]). Auch wenn vier Hauptstoffwechselwege zur biologischen CO_2 -Fixierung entdeckt worden sind (nämlich der Calvin-Benson-Bassham-Zyklus, der Arnon-Buchanan-Zyklus

[*] Prof. M. Beller

Leibniz-Institut für Katalyse
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: Matthias.Beller@catalysis.de

Prof. U. T. Bornscheuer
Abt. Biotechnologie und Enzymkatalyse
Institut für Biochemie, Universität Greifswald
Felix-Hausdorff-Straße 4, 17487 Greifswald (Deutschland)
E-Mail: uwe.bornscheuer@uni-greifswald.de
Homepage: <http://biotech.uni-greifswald.de>

klus, der Wood-Ljungdahl-Stoffwechselweg und Acyl-CoA-Carboxylase-Stoffwechselwege), ermöglicht doch keiner von ihnen eine direkte und energieeffiziente Synthese von Ameisensäure direkt aus CO_2 und H_2 . Bemerkenswerterweise wurde bereits vor über 50 Jahren das so genannte „Knallgas“-Bakterium aus *Hydrogenomonas* sp. beschrieben, das in der Lage ist, CO_2 und H_2 in Energiespeichermaterialien wie Poly- β -hydroxybuttersäure einzubauen.^[5]

Eine mögliche enzymatische Alternative ist die Verwendung von Formiatdehydrogenase (FDH),^[6] z.B. aus *Candida boidinii*, die zuerst 1976 von der Arbeitsgruppe um Kula beschrieben wurde (Schema 1b).^[7] Dieses Enzym benötigt den Kofaktor NADH, was es für eine effiziente Kofaktorrückgewinnung von NAD^+ ausgehend von Ameisensäure im industriellen Maßstab interessant macht. Hierbei entsteht CO_2 als Nebenprodukt der Synthese optisch aktiver nichtnatürlicher Aminosäuren durch reduktive Aminierung von α -Ketosäuren katalysiert durch Aminosäure-Dehydrogenasen.^[8] Leider ist diese FDH in der Rückreaktion zur Bildung von Ameisensäure aus CO_2 nahezu inaktiv. Kürzlich wurden weitere alternative FDHs beschrieben: Ein Enzym stammt aus dem anaeroben acetogenen Stamm *Clostridium carboxidivorans* DSM15243.^[9] Diese FDH, rekombinant exprimiert in *E. coli*, wurde als sauerstofftolerant und sehr aktiv in der gewünschten NADH-Oxidation beschrieben. Zusätzlich ist ihre Bindungsaffinität für Ameisensäure etwa 30-fach niedriger als jene der FDH aus *C. boidinii*, was sie wesentlich geeigneter zur Bildung von Ameisensäure macht. Ein anderes Enzym, dass in *Clostridium autoethanogenum* gefunden wurde, wenn das Wachstum in Gegenwart von Kohlenmonoxid erfolgte, ist eine NADPH-abhängige, Selenocystein- und Wolfram-haltige FDH als Teil eines Komplexes aus sieben Untereinheiten.^[10] Eine dieser Untereinheiten ist eine [FeFe]-Hydrogenase, und alle katalysieren zusammen die invers-gekoppelte Reduktion von Ferredoxin und NADP^+ mit H_2 oder Ameisensäure sowie die reversible Bildung von H_2 und CO_2 aus Ameisensäure. Ein sehr großer Nachteil dieser FDHs besteht allerdings darin, dass sie alle NAD(P)H in stöchiometrischen Mengen benötigen.

2010 stellten Glueck et al.^[11] in einem Übersichtsartikel fest: „Based on lead-sequence data, genome mining will certainly provide more oxygen-stable (de)carboxylases possessing a broad substrate tolerance in the near future.“ In der Tat gelang es Poehlein et al.^[11] bei ihren Untersuchungen des acetogenen Bakteriums *Acetobacterium woodii* nicht nur zu enträtselfn, wie dieser Mikroorganismus Acetat ausgehend von CO_2 und H_2 bildet – sie konnten zudem basierend auf der Genomsequenz eine Wasserstoff-abhängige Kohlendioxidreduktase (HDCR) postulieren. In einer aktuellen Veröffentlichung untersuchten Schuchmann und Müller^[12] dieses Enzym im Detail und konnten bestätigen, dass diese HDCR molekularen Wasserstoff und CO_2 direkt in Ameisensäure überführen kann (Schema 1c). Die biochemische Charakterisierung des aufgereinigten Enzyms ergab, dass es aus vier Untereinheiten besteht: Zwei große Untereinheiten werden aus der (vermutlich Selen- und Molybdän-haltigen) Formiatdehydrogenase und einer [FeFe]-Hydrogenase gebildet, die von zwei kleineren Untereinheiten zum Elektronentransfer unterstützt werden. Die HDCR hydriert CO_2 bei 30°C mit

einer TOF von 101 600 h^{-1} , was somit deutlich besser ist als der entsprechende Wert für chemische Katalysatoren (aber nicht 1500-fach besser, wie in der Publikation angegeben; siehe Wechselzahlen oben für den Co-Komplex). Interessanterweise akzeptiert die HDCR auch reduziertes Ferredoxin statt Wasserstoff zur CO_2 -Reduktion. Schuchmann und Müller schlugen zudem eine Kombination der HDCR mit einer Kohlenmonoxid-Dehydrogenase (CODH) aus dem gleichen Mikroorganismus vor, um eine vollständige Umsetzung von Gasgemischen aus H_2 , CO und CO_2 zu ermöglichen.

Ob die FDHs aus *Clostridium* sp. oder die HDCR tatsächlich praktikable Lösungen für die Lagerung und den Transport von Wasserstoff in großem Maßstab sind, muss sich – in Anbetracht der Komplexität dieser Sauerstoff-empfindlichen Enzyme und der schwierigen Aufgabe, effiziente Ganzzellsysteme unter anaeroben Bedingungen zu etablieren – aber erst noch zeigen. Zumindest ist jetzt belegt, dass die Natur nützliche Biokatalysatoren für diese lang ersehnte Reaktion zur Verfügung stellt.

Wie sehen zukünftige Aufgaben für die katalytische Reduktion von Kohlendioxid aus? Für die Etablierung großindustrieller Verfahren sind noch deutlich bessere Katalysatoren notwendig. In der Grundlagenforschung ist die Hydrierung von Kohlendioxid mit simultaner C-C-Verkupfung eine der größten Aufgaben. Als ein Beispiel mag eine selektive und bei niedrigen Temperaturen erfolgende Fischer-Tropsch-Reaktion angesehen werden.

Eingegangen am 3. März 2014
Online veröffentlicht am 6. April 2014

- [1] S. M. Glueck, S. Gümüs, W. M. F. Fabian, K. Faber, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 313–328.
- [2] a) J. F. Hull, Y. Himeda, W. H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383–388; b) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [3] a) M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533–11536; b) C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72–75; c) C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20701–20704.
- [4] a) A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. Dubois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. Reck, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621–6658; b) L. Schada von Borzyskowski, R. G. Rosenthal, T. J. Erb, *J. Biotechnol.* **2013**, *168*, 243–251; c) G. Fuchs, *Annu. Rev. Microbiol.* **2011**, *65*, 631–658; d) T. J. Erb, *Appl. Environ. Microbiol.* **2011**, *77*, 8466–8477.
- [5] H. G. Schlegel, G. Gottschalk, R. von Bartha, *Nature* **1961**, *191*, 463–465.
- [6] B. R. Crable, C. M. Plugge, M. J. McInerney, A. J. Stams, *Enzyme Res.* **2011**, 532536.
- [7] H. Schütte, J. Flossdorf, H. Sahm, M. R. Kula, *Eur. J. Biochem.* **1976**, *62*, 151–160.
- [8] a) T. Ohshima, C. Wandrey, M. R. Kula, K. Soda, *Biotechnol. Bioeng.* **1985**, *27*, 1616–1618; b) M. R. Kula, C. Wandrey, *Methods Enzymol.* **1987**, *136*, 9–21.

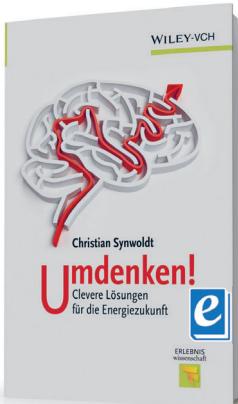
- [9] A. Alissandratos, H. K. Kim, H. Matthews, J. E. Hennessy, A. Philbrook, C. J. Easton, *Appl. Environ. Microbiol.* **2013**, *79*, 741–744.
- [10] a) S. Wang, H. Huang, J. Kahnt, A. P. Müller, M. Kopke, R. K. Thauer, *J. Bacteriol.* **2013**, *195*, 4373–4386; b) S. Wang, H. Huang, J. Kahnt, R. K. Thauer, *Appl. Environ. Microbiol.* **2013**, *79*, 6176–6179.
- [11] A. Poehlein, S. Schmidt, A. K. Kaster, M. Goenrich, J. Vollmers, A. Thürmer, J. Bertsch, K. Schuchmann, B. Voigt, M. Hecker, R. Daniel, R. K. Thauer, G. Gottschalk, V. Müller, *PLoS One* **2012**, *7*, e33439.
- [12] K. Schuchmann, V. Müller, *Science* **2013**, *342*, 1382–1385.



Neugierig?

 **Sachbücher** von WILEY-VCH

 Jetzt auch als E-Books unter:
www.wiley-vch.de/ebooks



CHRISTIAN SYNWOLDT
Umdenken
Clevere Lösungen
für die Energiezukunft

ISBN: 978-3-527-33392-9
 September 2013 250 S. mit 58 Abb.
 Gebunden € 24,90

Natürliche Ressourcen für die Energiegewinnung werden knapp – wir wissen das. Doch was tun? Sind neue Technologien und Energieeffizienz der Königsweg zu einer nachhaltigen Energieversorgung? Können Kohlekraftwerke der nächsten Generation klimaneutral arbeiten? Ist Photovoltaik der Heilige Gral der Stromerzeugung? Oft gibt es auf diese Fragen nur einseitige, interessengeleitete Antworten.

Christian Synwoldt zeigt in seinem Buch Hintergründe und Details, die in der Diskussion um eine nachhaltige Energieversorgung regelmäßig unter den Tisch fallen und stellt dabei bequeme Standpunkte in Frage.

58664101308_hu

WILEY-VCH

www.wiley-vch.de/sachbuch

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2013