

Fischer-Tropsch-Chemie bei Raumtemperatur?***

Deidra L. Gerlach und Nicolai Lehnert*

Methan ist eine weit verbreitete Energiequelle und könnte als Basis für die Herstellung von Grundchemikalien genutzt werden. Katalysatoren, die dieses Gas effektiv umsetzen können, z. B. zur Erzeugung längerer Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe oder von Olefinen als Monomere für die Polymerisation, sind allerdings selten. Der gegenwärtig angewendete Prozess beginnt mit der Reformierung von Methan zu Synthesegas (CO und H₂), das man anschließend dem Fischer-Tropsch(FT)-Prozess zuführt, bei dem CO an Übergangsmetallen durch H₂ zu langkettigen Kohlenwasserstoffen reduziert wird. Um die Bildung von Kohlenstoffketten mit mehr als zwei C-Atomen zu begünstigen, muss der FT-Prozess bei hohen Temperaturen und hohen Drücken ausgeführt werden.^[1] Nitrogenase ist ein Enzym, das N₂ in einem Adenosintriphosphat(ATP)-getriebenen Prozess^[2] zu NH₃ reduziert und das scheinbar in keinem Zusammenhang mit dem FT-Prozess steht. Allerdings berichteten Ribbe und Mitarbeiter kürzlich, dass Vanadium-Nitrogenase (V-Nitrogenase) tatsächlich ein FT-Katalysator bei Raumtemperatur ist und CO unter Bildung neuer C-C-Einfach- und -Doppelbindungen in leichte Kohlenwasserstoffe umzusetzen vermag!^[3,4] Dieser Befund ist überraschend, zumal die sehr viel bekanntere Molybdän-Nitrogenase durch CO stark inhibiert wird. In ihrer jüngsten Studie untersuchten Ribbe und Mitarbeiter die Herkunft des Wasserstoffs, den die V-Nitrogenase für die Bildung von Kohlenwasserstoffen einsetzt.^[4] Diese Ergebnisse bieten neue Einblicke in den Mechanismus und die Evolution der Nitrogenase-Enzyme.

Mo-Nitrogenase ist das häufigste und in der Literatur am meisten behandelte Mitglied dieser Enzymfamilie. Vanadium- und Eisen(Fe)-Nitrogenasen kommen hingegen nur in Bakterien unter ungewöhnlichen Bedingungen zum Einsatz, etwa bei tieferen Temperaturen oder bei Molybdänmangel.^[5] Jede Nitrogenase besitzt einen Cofaktor als aktives Zentrum (FeMoco, FeVco bzw. FeFeco), einen P-Cluster zum Elektronentransfer und eine Bindungsstelle für das reduzierte Fe-Protein mit zwei gebundenen ATP-Einheiten.^[5] Bislang wurde nur die Struktur des FeMoco-Clusters kristallographisch aufgeklärt (Abbildung 1), allerdings nimmt man aufgrund von spektroskopischen Daten und Sequenz-

Fischer-Tropsch-Prozess · Kohlenmonoxid · Kohlenwasserstoffe · Nitrogenasen · Vanadium

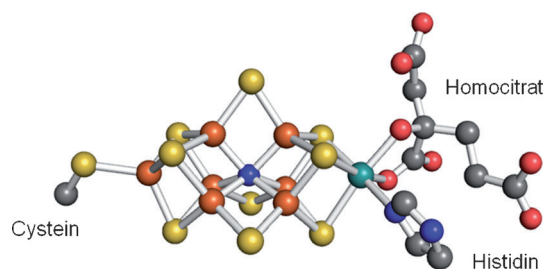


Abbildung 1. Strukturmodell von FeMoco mit N als zentralem Atom (Mo grün, Fe orange, S gelb, C grau, N blau, O rot).^[8]

ähnlichkeiten gewöhnlich an, dass der FeVco-Cluster dem FeMoco-Cluster ähnelt.^[6]

Obwohl Nitrogenasen seit vielen Jahren erforscht werden, sind einige entscheidende Fragen noch unbeantwortet. Diese betreffen vor allem a) den Mechanismus des Elektronentransfers und des Elektronengatings, b) die Identität des leichten zentralen Atoms (C, N, O) des FeMoco-Clusters und c) die Substratbindestelle am Cofaktor und den Mechanismus der N₂-Reduktion.^[7,8] Die möglichen Unterschiede zwischen den drei Formen des Enzyms, d. h. die exakte Rolle des charakteristischen Metalls der Cofaktoren, sind ebenfalls ein zentrales Thema gegenwärtiger Forschungsaktivitäten.^[9,10]

Bei der Reduktion von N₂ durch Nitrogenase wird H⁺ gleichzeitig zu H₂ reduziert. Mo-Nitrogenase kann andere kleine ungesättigte Moleküle wie Acetylen und Ethylen reduzieren, und das Enzym wird durch CO, CN⁻ und H₂ inhibiert. V-Nitrogenase zeigt ein ähnliches Verhalten, mit einem wichtigen Unterschied: CO inhibiert das Enzym nicht, stattdessen wird beobachtet, dass die H₂-Produktion in Gegenwart von CO vermindert ist, was darauf hindeutet, dass die Reduktion von H⁺ umgelenkt wird.^[9] In weiteren Untersuchungen fanden Ribbe und Mitarbeiter, dass CO in Gegenwart von Protonen unter Bildung leichter Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Ethan, Propylen und Propan reduziert wird.^[3] In jedem dieser Produkte wurden neue C-C-Bindungen gebildet; die V-Nitrogenase kann folglich als ein FT-Katalysator eingestuft werden.

Ein Vergleich zwischen den katalytischen Eigenschaften des FT-Prozesses und dieser neuartigen Reaktion der V-Nitrogenase ist natürlich faszinierend. Bedeutsam an dieser Stelle ist die Beobachtung durch Ribbe und Mitarbeiter, dass die CO-Reduktion durch die V-Nitrogenase inhibiert wurde, wenn dem CO-Gas H₂ zugesetzt wurde.^[3] Daraus kann geschlossen werden, dass der Mechanismus der CO-Reduktion durch die V-Nitrogenase nicht dem genau gleichen Mecha-

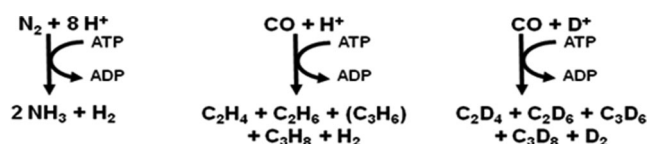
[*] D. L. Gerlach, Dr. N. Lehnert
Department of Chemistry, University of Michigan
930 N University, Ann Arbor, MI 48109 (USA)
Fax: (+1) 734-615-3790
E-Mail: lehnertn@umich.edu

[**] Wir danken Prof. Dimitri Coucouvanis für wertvolle Diskussionen.

nismus folgt wie der FT-Prozess, sondern dass im Enzym reduzierende Äquivalente von „H“ auf einem anderen Weg übertragen werden. Diese Frage wurde durch Ribbe und Mitarbeiter weiter untersucht, und die Herkunft der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in den gebildeten Kohlenwasserstoffen wurde aufgeklärt.^[4]

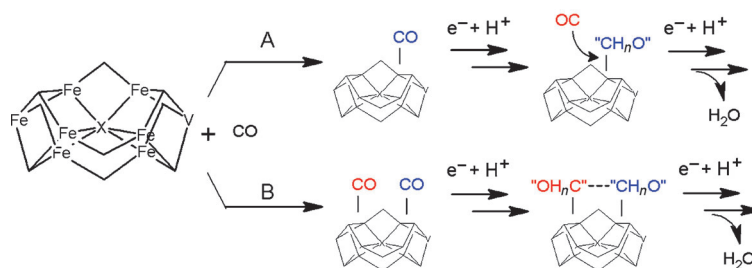
Wurde markiertes ¹³CO eingesetzt, so zeigten GC-MS-Daten die Bildung der komplementären ¹³C₂H₄-, ¹³C₂H₆- und ¹³C₃H₈-Kohlenwasserstoffe an. Die in den Kohlenwasserstoffen gefundenen C-Atome stammen also ausschließlich aus dem Kohlenmonoxid, das reduziert wurde. Wurde ein D₂O-Puffer zur CO-Reduktion eingesetzt, resultierten C₂D₄, C₂D₆ und C₃D₈ als Produkte.^[4] Weitere Spezies wurden beobachtet, wenn ¹³CO in D₂O reduziert wurde: Diese Reaktion ergab ¹³C₂D₄, ¹³C₂D₆ und ¹³C₃D₈. Diese Befunde lassen klar den Schluss zu, dass die Protonenquelle (Wasser) die Wasserstoffatome für die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen durch V-Nitrogenase bereitstellt. Ein weiteres Experiment wurde so ausgelegt, dass der Cofaktor zwischen H⁺/D⁺ und H₂/D₂ als Wasserstoffquelle für die Bildung der Kohlenwasserstoffe wählen konnte. H₂ oder D₂ wurden in einem Verhältnis zugeführt, in dem die V-Nitrogenase diese Gase erzeugt, um so den steten H₂-Zustrom, wie er für FeVco während der CO-Reduktion verfügbar ist, nachzuahmen. Wenn in Gegenwart von H⁺/H₂O-Puffer 1.2 oder 5.5% D₂ (der übrige Anteil ist CO) zugeführt wurden, um die in 10 min bzw. 1 h produzierte H₂-Menge zu simulieren, wurden ausschließlich nichtdeuterierte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.^[4] Diese Ergebnisse bestätigen erneut, dass Protonen aus dem Wasser als die Wasserstoffquelle für die Kohlenwasserstoffe dienen, die durch CO-Reduktion mittels der V-Nitrogenase erzeugt werden. Folglich könnte die V-Nitrogenase einen ähnlichen Mechanismus wie der FT-Prozess haben, wobei aber die Wasserstoffquelle in beiden Fällen verschieden ist. Des Weiteren gibt es einen interessanten H/D-Isotopeneffekt: Propylen wird nur in Gegenwart von D⁺/D₂O in nachweisbaren Mengen gebildet; diese Beobachtung weist darauf hin, dass Propylen ein Substrat für die V-Nitrogenase sein sollte.^[4] Die Bildung von C₃-Kohlenwasserstoffen durch die V-Nitrogenase ist ungefähr 100-mal langsamer als die Bildung von C₂-Ketten, was folgern lässt, dass es eine Barriere für das Kettenwachstum gibt. Schema 1 fasst die charakteristische Reaktivität der V-Nitrogenase zusammen.

Insgesamt geben die Ergebnisse von Ribbe und Mitarbeitern klaren Aufschluss über die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit neuen C-C-Einfach- und -Doppelbindungen durch CO-Reduktion mittels V-Nitrogenase.^[3]



Schema 1. Vorgeschlagene Reaktionsverläufe für die Reduktion von N₂ (links) und von CO in Gegenwart von H⁺ (Mitte) oder D⁺ (rechts) durch V-Nitrogenase.^[5]

Unter anderem wurde nachgewiesen, dass die Wasserstoffatome in den Kohlenwasserstoffen direkt aus dem Wasser stammen.^[4] Das unterschiedliche Verhalten der V-Nitrogenase, die CO reduziert, und der Mo-Nitrogenase, die durch CO inhibiert wird, ist bemerkenswert. Es kann spekuliert werden, dass das charakteristische Metall, das an das Homocitrat bindet, die Aktivität des Cofaktors auf fundamentale Weise reguliert. Spektroskopische und theoretische Ergebnisse zur Mo-Nitrogenase sprechen dafür, dass N₂ und CO an die sechs zentralen Eisenatome des FeMoco binden, nicht aber an das terminale Fe- oder Mo-Atom.^[7c,11] Für den Fall, dass die V-Nitrogenase CO auf ähnliche Weise bindet, ergeben sich zwei allgemeine mechanistische Alternativen für die Bildung der Kohlenwasserstoffketten (Schema 2). Nach dem Mechanismus A könnte CO endständig an ein zentrales Eisenatom binden und anschließend durch Reduktion und Protonierung eine reduzierte „CH_nO“-Spezies bilden, die gegenüber einem zweiten CO-Molekül reaktiv ist; der Einschub von CO in die Fe-„CH_nO“-Bindung würde dann zu einer neuen C-C-Einfach- oder -Doppelbindung führen. Alternativ dazu (Mechanismus B) könnten zwei CO-Moleküle gleichzeitig in enger Nachbarschaft an den zentralen Fe₆-Kern binden und dann durch reduktive Kupplung neue C-C-Bindungen bilden. Das Sauerstoffatom des CO wird höchstwahrscheinlich in Form von Wasser eliminiert. Es kann weiterhin postuliert werden, dass N₂ und CO beide an die gleiche Bindungsstelle der V-Nitrogenase binden. Dies lässt sich aus dem Befund folgern, dass die Bildung von NH₃ und H₂ mit zunehmender Gegenwart von CO zurückgedrängt wird, so dass diese Substrate offenbar um die gleiche Bindungsstelle konkurrieren. Mit Blick auf die gebildeten Produkte scheint die V-Nitrogenase tatsächlich befähigt zu sein, FT-artige Reaktionen bei Raumtemperatur zu katalysieren; sicherlich ist jedoch die Methode der „H“-Übertragung in den beiden Prozessen verschieden. Nichtsdestotrotz ist die Fähigkeit von Bakterien, leichte Kohlenwasserstoffe katalytisch zu erzeugen, von großem Interesse im Bereich der Bio-



Schema 2. Zwei mögliche Mechanismen für die Reduktion von CO durch V-Nitrogenase zur Bildung von Kohlenwasserstoffen.

brennstoffproduktion, und Forscher auf diesem Gebiet haben bereits begonnen, die mögliche Umwandlung von Synthesegas in Ethanol mittels Eisen-Schwefel-Proteinen zu untersuchen.^[12] Die Ergebnisse von Ribbe und Mitarbeitern werden weitere Forschungen in diesem wichtigen Gebiet anregen.

Eingegangen am 29. April 2011

Online veröffentlicht am 14. Juli 2011

-
- [1] C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 447–474.
 [2] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3011.
 [3] C. C. Lee, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Science* **2010**, *329*, 642.
 [4] C. C. Lee, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5659–5661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5545–5547.
 [5] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030.
 [6] R. R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 23–30.
 [7] a) J. W. Peters, R. K. Szilagyi, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 101–108; b) H. J. Xie, R. B. Wu, Z. H. Zhou, Z. X. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11435–11439; c) Z. Y. Yang, L. C. Seefeldt, D. R. Dean, S. P. Cramer, S. J. George, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 286–289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 272–275; d) D. Lukoyanov, V. Pelmenschekov, 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*, 11437–11449; e) K. Danyal, D. Mayweather, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6894–6895; f) K. Danyal, B. S. Ingle, K. A. Vincent, B. M. Barney, B. M. Hoffman, F. A. Armstrong, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13197–13199; g) I. Dance, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 178–192.
 [8] F. A. Tezcan, J. T. Kaiser, D. Mustafi, M. Y. Walton, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2005**, *309*, 1377–1380.
 [9] C. C. Lee, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 9209–9214.
 [10] N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Müller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197–9205.
 [11] U. Huniar, R. Ahlrichs, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2588–2601.
 [12] H. N. Abubackar, M. C. Veiga, C. Kennes, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2011**, *5*, 93–114.
-