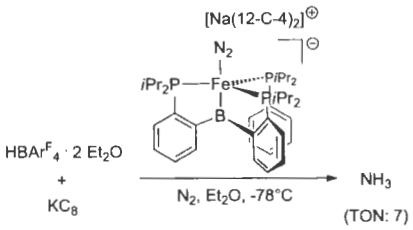
Künstliche Stickstofffixierung

✎ Jüngste komplexchemische Arbeiten untersuchen vor allem Eisenmodellkomplexe analog zu den biologischen Nitrogenasen als Bindungsstellen für Stickstoff. Einen beachtlichen



Fortschritt erzielen nun Peters und Mitarbeiter: Mit einem anionischen Tris(phosphin)boran-Eisen-Komplex gelingt die katalytische Reduktion von sieben Äquivalenten N_2 in Gegenwart von $HBAr^F_4$ als Wasserstoffquelle und Kaliumgraphit (KC_8) als Reduktionsmittel schon bei –78 °C in Diethylether. Die Ausbeute – bezogen auf die eingesetzte Menge an Säure und Reduktionsäquivalenten – liegt bei über 40 Prozent. Anders als in biologischen Nitrogenasen scheint ein einziges Eisenatom in der Lage zu sein, die intermediären N_xH_y-Spezies zu stabilisieren, möglicherweise unter Beteiligung der flexiblen Fe-B-Bindung. *AJvW*

[*Nature* 2013, *501*, 48]

Halogenierung vs. Hydroxylierung

✎ Die synchrotonbasierte Kernresonanzschwingungsspektroskopie (nuclear resonance vibrational spectroscopy, NRVS) hat den Gruppen um Krebs, Bollinger und Solomon neue Einblicke in die Funktionsweise von Nicht-Häm-Halogenasen geliefert. NRVS erlaubt es, nur Schwingungen anzuregen, an denen ein Eisenatom beteiligt ist. So identifizierten die Autoren ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Eisen mit einer axialen Fe^{IV}=O-Bindung im aktiven Zentrum der Halogenase. Native Substrate wie L-Threonin positionieren sich senkrecht dazu und werden nach einem π-Orbital-eingeleiteten Wasserstoffatomabstraktionsschritt über einen Chlor-Rebound-Mechanismus halogeniert. Bei nichtnativen Substraten ermöglicht ein σ-artiger Wasserstoffatomabstraktionsschritt den Rebound eines Hydroxylradikals, so dass es zur Hydroxylierung kommt. *SHP*

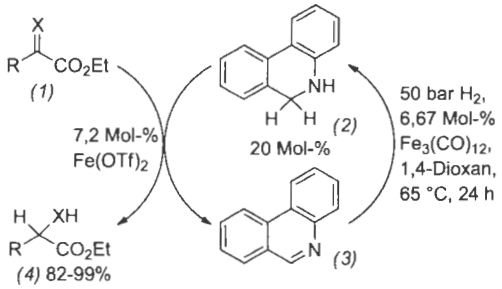
[*Nature* 2013, *499*, 320]

Das elektrische Feld in der [FeFe]-Hydrogenase

✎ Die Proteinumgebung schafft ein homogenes elektrisches Feld für das aktive Zentrum eines Metalloproteins, das die Geschwindigkeit von Protonen- und Elektronenübertragungsreaktionen beeinflusst. Reiher et al. zeigen jetzt in einer quantenmechanischen Untersuchung des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenase, welchen enormen Einfluss das elektrische Feld auf die Schlüsselschritte der Wasserstoffproduktion in der Hydrogenase ausübt. Dazu kombinierten die Autoren das quantenmechanische Modell des inneren Zentrums mit der numerischen Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung der Proteinstruktur. Die Ableitung des so erhaltenen elektrostatischen Potenzials liefert das elektrostatische Feld. Zusätzlich untersuchten sie auch den Effekt eines äußeren elektrischen Feldes, das den Hydridtransfer beschleunigt, aber die Wasserstoffbildung verlangsamt. *SHP*

[*Chem. Commun.* 2013, *49*, 8099]

Duale kooperative Eisenkatalyse in bioinspirierten Reduktionen



✎ Die Natur nutzt für biokatalytische Reduktionen von Carbonylgruppen oder Imineinheiten oft NAD(P)H als Cofaktor und regeneriert diesen beständig. Die synthetische Nutzung von einfachen organischen NAD(P)H-Analoga als katalytische Reduktionsmittel steckt dagegen noch in den Kinderschuhen. Deren Regenerierung war bisher nur mit Edelmetallkatalysatoren möglich. Bellers Gruppe beschreibt jetzt einen Ansatz zur Reduktion von α-Keto- und α-Iminoestern *(1)* zu α-Hydroxy- bzw. α-Aminoestern *(4)* basierend auf dem Dihydrophenanthridin-Derivat *(2)*. Dabei dient $Fe(OTf)_2$ als Lewis-Säure, um die Carbonylfunktion im Substrat *(1)* für den Wasserstofftransfer aus *(2)* zu aktivieren. Katalytische Hydrierung des oxidierten Phenanthridins *(3)* mit $Fe_3(CO)_{12}$ regeneriert den Cofaktor *(2)*. Asymmetrische Reduktionen mit Bis(oxazolin)-Liganden für das Eisentriflat gelingen ebenfalls, bedürfen aber weiterer Optimierung, um synthetisch nützlich zu sein. *UJ*

[*Angew. Chem.* 2013, *125*, 8540]

H_2O_2 direkt aus H_2 und O_2

✎ Das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid wird fast ausschließlich im Anthrachinonverfahren gewonnen. Guo et al. stellen jetzt eine Synthesevariante ausgehend von einer Mischung aus H_2 und O_2 vor. Dabei entsteht eine reine, hochkonzentrierte H_2O_2-Lösung. Zur Synthese dient ein Plasmareaktor mit zwei Elektrolytelektroden (gesättigte NaCl-Lösung in Pyrexglas) und Mischungen mit einem Sauerstoffgehalt bis zu 30 %. Im Plasma wird dabei vor allem der Wasserstoff angeregt, so dass bevorzugt H_2O_2 entsteht. Gleichzeitig bildet sich H_2O, und es resultieren 48- bis 67%ige H_2O_2-Lösungen. Das Verfahren ist aufgrund der Plasmaanregung sehr energieaufwendig, führt aber zu H_2O_2-Lösungen, die nicht mehr gereinigt werden müssen. Die Synthese birgt naturgemäß ein hohes Risiko, da eine Mischung aus H_2 und O_2 mit einem Sauerstoffgehalt bis 30% explosiv ist. *AS*

[*Angew. Chem.* 2013, *125*, 8604]

Frank Hahn, Hannover
Sonja Herres-Pawlis, München
Christoph R. Jacob, Karlsruhe
Axel Jacobi von Wangelin, Regensburg
Ullrich Jahn, Prag
Axel T. Neffe, Teltow
Andreas Schnepf, Tübingen

Sonja Herres-Pawlis ist seit November 2011 Professorin für Koordinationschemie an der LMU München. Herres-Pawlis studierte Chemie in Paderborn und Montpellier und promovierte 2005 bei Gerald Henkel. Nach einem Postdoktorat in der Gruppe von T. Daniel P. Stack an der Stanford University kehrte sie nach Deutschland zurück, um im Umfeld von Klaus Jurkschat an der TU Dortmund an ihrer Habilitation zu arbeiten, die sie im Jahr 2012 abschloss. Zu ihren Forschungsinteressen gehören die bioanorganische Kupferchemie und die nachhaltige Polymerisationskatalyse mit Übergangsmetallkomplexen. Seit September schreibt sie für die Chemienotizen.