



Warszawa, 19 października 2016

Droga do „zielonego” wodoru wiedzie przez labirynty w białkach alg

Wodorowe ogniwa paliwowe wytwarzają prąd, coraz częściej o wodrze myśli się jako o następcy ropy naftowej. Lecz skąd brać wodór? Ekologicznie najczystszym źródłem wodoru mogłyby być przemysłowe (a nawet domowe!) bioreaktory z zielonymi algami. Ich budowa stanie się w przyszłości możliwa dzięki międzynarodowemu zespołowi naukowców, który po raz pierwszy dokładnie opisał przebieg reakcji chemicznych odpowiedzialnych za stabilność wytwarzania wodoru w środowisku tlenowym przez enzymy alg.

Wodór, czyli paliwo coraz bliższej przyszłości. Dziś jego ekologicznie najczystszym źródłem jest woda i jej rozkład w procesie fotosyntezy, prowadzony przez glony pracujące w odpowiednich warunkach. Na drodze do skonstruowania wydajnych, a przy tym naprawdę zielonych (w przenośni i dosłownie) bioreaktorów stoi jednak poważna przeszkoda: hydrogenazy, enzymy bezpośrednio odpowiedzialne za produkcję wodoru, w obecności tlenu ulegają zniszczeniu. Czy można byłoby je uodpornić na wpływ atmosfery? Dotychczas nie było to możliwe, bo mechanizm ich degradacji przez tlen nie był dostatecznie dobrze rozumiany. Po raz pierwszy te złożone procesy udało się w pełni opisać dopiero teraz, w publikacji w prestiżowym czasopiśmie „Nature Chemistry”, przygotowanej przez zespół naukowców z Polski, Francji, Wielkiej Brytanii, Hiszpanii i Stanów Zjednoczonych.

„Wodór to w naszym otoczeniu pierwiastek powszechny. Jednak powszechność wcale nie znaczy, że jest on łatwo dostępny w dużych ilościach i za pomocą metod ekologicznie czystych”, zauważa dr Adam Kubas z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) w Warszawie, jeden ze współautorów publikacji, po czym podaje następujący przykład: „Najprostszą metodą produkcji wodoru wydaje się elektroliza wody, ale ona jest prosta i w miarę ekologiczna tylko wtedy, gdy ma się do dyspozycji czysty prąd. Tymczasem prąd wytwarzany obecnie powstaje w procesach z prawdziwą ekologią mających niewiele wspólnego”.

Droga do ekologicznie naprawdę czystych zasobów wodoru okazuje się jednak prowadzić właśnie przez wodę – a konkretniej przez to, co w niej pływa. Algi, czyli glony, są obszerną grupą mikroorganizmów, które przetwarzają wodę i dwutlenek węgla w typowym procesie fotosyntezy i w jej wyniku wydzielają do otoczenia tlen.

Od końca lat 90. ubiegłego wieku wiadomo jednak, że gdy w otoczeniu alg brakuje siarki, zamiast tlenu zaczynają one produkować... wodór. Powstaje on dzięki enzymom znanym jako

hydrogenazy. Reakcje zachodzą w ściśle określonym miejscu we wnętrzu białka: w skomplikowanym centrum aktywnym, w którym kluczową rolę odgrywają dwa atomy żelaza (Fe-Fe) lub atom żelaza i atom niklu (Fe-Ni). Co więcej, szybko się okazało, że w warunkach naturalnych enzymy alg należą do najlepszych katalizatorów wodoru! Niestety, hydrogenazy mają poważną wadę: wystawione na działanie tlenu ulegają degeneracji i przestają działać. Tymczasem zapewnienie im środowiska beztlenowego w urządzeniach przemysłowych czy domowych byłoby bardzo trudne.

Autorzy publikacji w „Nature Chemistry” przyglądali się reakcjom zachodzącym w hydrogenazach żelazowo-żelazowych (Fe-Fe). Naukowcom zależało zwłaszcza na zidentyfikowaniu ścieżek, którymi cząsteczki tlenu migrują z otoczenia do centrum aktywnego wewnątrz struktury białka, oraz zrozumieniu przebiegu reakcji zachodzących tam z ich udziałem.

„Nasze badania przypominały nieco szukanie dróg prowadzących przez nieznaną labirynt, z tą różnicą, że zwykłe labirynty są duże i praktycznie dwuwymiarowe, a nasz był trójwymiarowy i mikroskopijnie mały. Na dodatek nie mogliśmy bezpośrednio zajrzeć do jego wnętrza! Dane eksperymentalne mówiły nam tylko o szybkości pewnych reakcji elektrochemicznych zachodzących w hydrogenazach w określonych warunkach”, tłumaczy dr Kubas.

Symulacje transportu gazów zrealizowano m. in. w University College London (UCL), University of Cambridge oraz w CIC nanoGUNE w San Sebastián. Obliczenia kwantowe związane z transformacjami tlenu w centrum aktywnym Fe-Fe dr Kubas rozpoczął na UCL, zakończył w IChF PAN. Wyniki teoretyczne skonfrontowano z eksperymentami elektrochemicznymi, w większości wykonanymi w Centre National de la Recherche Scientifique w Marsylii.

Zespół badaczy zaproponował i zweryfikował pełny cykl katalityczny związany z reakcjami tlenu w centrum aktywnym hydrogenaz. W strukturze białek zidentyfikowano dwie ścieżki, wzdłuż których cząsteczki tlenu wnikają do centrum, przy czym jedna z nich okazała się szczególnie często uczęszczana. Stwierdzono także kluczową rolę dostępności elektronów w mechanizmie ochronnym.

„Dlaczego elektrony stały się ważne? Okazało się, że gdy brakuje ich w centrum aktywnym, reakcje z tlenem prowadzą do powstania rodników hydroksylowych, które niszczą białko. Jeśli jednak elektrony są dostępne, tlen może zostać zredukowany do zupełnie niegroźnej wody”, wyjaśnia dr Kubas.

W celu potwierdzenia poprawności nowego modelu katalitycznego naukowcy zaproponowali wprowadzenie pewnych drobnych modyfikacji w budowie badanych hydrogenaz. Zastępując jeden z małych aminokwasów na ścieżce transportu tlenu znacznie większym spodziewano się utrudnić migrację cząsteczek gazu do centrum aktywnego. Staranne eksperymenty z odpowiednio zmodyfikowaną hydrogenazą potwierdziły te przypuszczenia i uwiarygodniły model.

Badania nad hydrogenazami w IChF PAN są obecnie kontynuowane w ramach grantu SONATA Narodowego Centrum Nauki. W najbliższych latach ich celem będzie ustalenie naturalnych mechanizmów regulacji transportu elektronów, co pozwoliłoby zapobiec powstawaniu niszczycielskich rodników hydroksylowych (HO•). Jeśli prace zakończą się sukcesem, pierwszych wydajnych i w pełni ekologicznych bioreaktorów produkujących wodór można się spodziewać nie później niż za kilkanaście lat.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

dr Adam Kubas
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel.: +48 22 3433320
email: akubas@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

„Mechanism of O₂ diffusion and reduction in FeFe hydrogenases”; A. Kubas, Ch. Orain, D. De Sancho, L. Saujet, M. Sensi, Ch. Gauquelin, I. Meynial-Salles, Ph. Soucaille, H. Bottin, C. Baffert, V. Fourmond, R. B. Best, J. Blumberger, Ch. Léger; Nature Chemistry (2016); DOI: 10.1038/nchem.2592

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ichf.edu.pl/>
Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>
Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

<http://www.ichfdlafirm.pl/>
Oferta Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

ICHF161019b_fot01s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/10/ICHF161019b_fot01.jpg

Najnowsze badania, przeprowadzone z udziałem Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, wyjaśniają mechanizm degradacji hydrogenaz w obecności tlenu. Hydrogenazy to enzymy odpowiedzialne za produkcję wodoru przez zielone algi. Na zdjęciu dr Adam Kubas z IChF PAN. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)

ICHF161019b_fot02s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/10/ICHF161019b_fot02.jpg

Bioreaktory z zielonymi algami mogą być ekologicznie najczystszym źródłem wodoru. Na zdjęciu dr Adam Kubas z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)