

Zaskakujący metan

Metan ma kolosalne znaczenie. Jest nie tylko jednym z podstawowych paliw kopalnych, jednym z głównych gazów cieplarnianych, ale również jednym z najbardziej efektywnych mediów odnawialnych.

Chodzącymi źródłami metanu kiedyś były dinozaury, obecnie zastąpione przez np. krowy, ludzi czy termity. Samą produkcją zajmowały się i zajmują metanogeny (zaliczane do archeonów) zamieszkujące układy trawienne tych zwierząt oraz bagna, oczyszczalnie ścieków itp. Są beztlenowe, a metan jest produktem ich oddychania: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Reakcja ta jednak, jak wszystkie reakcje oddychania, nie zachodzi samoistnie, lecz jest katalizowana poprzez odpowiednie enzymy.

Końcowy etap łańcucha reakcji wygląda tak, że grupa metylowa ($-\text{CH}_3$) dostarczana jest przez metylo-koenzym M: $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ dokładnie w miejsce, gdzie we właściwym enzymie znajduje się atom niklu. Katalizuje on jej połączenie z ostatnim atomem wodoru (dostarczonym przez koenzym B), którego brakuje do utworzenia cząsteczki metanu (CH_4).

Nad tym, w jaki sposób to połączenie się dokonuje, zastanawiano się od kilkudziesięciu lat. Wyglądało na to, że reakcja zachodzi zbyt szybko, żeby można było rozpoznać, jaką drogą zachodzi.

Dominował pogląd, że na moment grupa metylowa jest dołączana do atomu niklu. Według alternatywnej koncepcji koenzym M zamiast dostarczyć atomowi niklu grupę metylową, dokuje drugim końcem (tym sulfonowym: $-\text{SO}_3^-$), uwalniając rodnik metylowy, który już bezpośrednio odbiera atom wodoru od koenzymu B. Ta druga możliwość była mniej popularna, bo rodnik metylowy potrafi narobić niezłego bałaganu, szukając partnera dla swojego niesparowanego elektronu – wydawało się, że natura nie poszła na aż taki hazard.

W ostatnio opublikowanej pracy [1] udało się to sprawdzić. Po pierwsze, spowolniono reakcję o trzy rzędy wielkości. Następnie, za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego sprawdzono, że pośredni stan Ni(III) połączonego z grupą metylową nie występuje. Natomiast za pomocą magnetycznego dichroizmu kołowego udało się stwierdzić występowanie połączenia Ni(II) z koenzymem M, co ostatecznie przesądziło o wykorzystywaniu przez naturę rodnika metylowego w omawianej reakcji.

Reakcja z rodnikiem metylowym w stanie przejściowym została również wymodelowana komputerowo. Okazało się, że jest ona bardzo opłacalna energetycznie.

Ponieważ reakcja ta nie powoduje dewastacji archeonu, to znaczy, że zachodzi niezwykle precyzyjnie. Żarłoczny rodnik musi od razu trafić na właściwą ofiarę – koenzym B.

Ponieważ omawiana reakcja katalityczna może zachodzić w obie strony, to zrozumienie stojącego za nią mechanizmu otwiera drogę do poszukiwania efektywnych schematów przeobrażania metanu.

Fotoprodukcja nadtlenu wodoru z wody morskiej

Metan jest, na poziomie atomowym, najefektywniejszym sposobem przechowywania wodoru. Niestety, jego spalanie uwalnia jedną cząsteczkę dwutlenku węgla na dwie cząsteczki wody. Dlatego czysty wodór jawi się jako najczystsze paliwo. Niestety, ani nie jest tak łatwo je w sposób ekonomicznie opłacalny otrzymywać, ani (tym bardziej) przechowywać. Dlatego nadtlenek wodoru jest rozpatrywany jako alternatywne fotosyntetyzowalne paliwo dla ogniw paliwowych. Gęstość energii sześćdziesięcioprocentowego wodnego roztworu H_2O_2 wynosi $3,0 \text{ MJ/dm}^3$, co jest porównywalne ze sprężonym (35 MPa) wodorem ($2,8 \text{ MJ/dm}^3$). Niestety, syntetyzowanie nadtlenu wodoru okazuje się nie takie proste.

Ostatnio jednak ukazała się praca [2], która daje nadzieję na efektywne fotokatalizowanie tego paliwa z najbardziej obfitego źródła, jakim jest morska woda. Reakcja utleniania wody morskiej połączona z redukcją cząsteczkowego tlenu zachodziła w fotokomórce z fotoanodą z mezoporowatego tlenku wolframu (m-WO_3) oraz katodą z porfiny ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$) z kobaltem(II) w środku. Wyraźny wzrost efektywności reakcji z użyciem wody morskiej w porównaniu ze zwykłą wodą został przypisany jonom chloru.

Ostatecznie uzyskano efektywność konwersji energii słonecznej na elektryczną na poziomie $0,28\%$ (fotokatalityczna produkcja nadtlenu wodoru miała efektywność $0,55\%$, a ogniwo paliwowe nim zasilane – 50%). Choć całkowita efektywność jest lepsza niż popularnych źródeł biopaliw (np. dla prosa różgowego efektywność ta wynosi $0,2\%$), to jest nadal wyraźnie niższa niż konwencjonalnych fotoogniw. Przewaga polega na możliwości magazynowania syntetyzowanego nadtlenu wodoru.

Autorzy artykułu [2] obiecują pracować nad opracowaniem niskokosztowej wielkoskalowej metody produkcji. Mają nadzieję na poprawienie efektywności przez użycie jeszcze bardziej zaawansowanych metod produkcji fotoelektrod, choć już teraz używali np. nanorurek węglowych.

Nie wiadomo, czy w przyszłości przemysł perhydrolowy ma szansę wyprzeć petrochemiczny, ale perspektywa jest ciekawa.

Piotr ZALEWSKI

[1] T. Wongnate, D. Sliwa, B. Ginovska, D. Smith, M.W. Wolf, N. Lehnert, S. Raugei oraz S.W. Ragsdale: *The radical mechanism of biological methane synthesis by methyl-coenzyme M reductase*, Science **352** (2016) 953, DOI:10.1126/science.aaf0616; *Chemists settle longstanding debate on how methane is made biologically*, ScienceDaily, 21/05/2016, www.sciencedaily.com/releases/2016/05/160521071203.htm

[2] K. Mase, M. Yoneda, Y. Yamada oraz S. Fukuzumi: *Seawater usable for production and consumption of hydrogen peroxide as a solar fuel*, Nature Communications **7**:11470; DOI: 10.1038/ncomms11470