**תקציר**

אחד התהליכים החשובים המתרחשים בטבע הוא יצירה והרס של רדיקלים מזיקים. תהליך זה מתרחש בעזרת אנזימים אשר מרכיבם הפעיל הוא מטלו-פורפירין. מקרו-מולקולות אלו מקטלזות תגובות לא רק במערכות ביולוגיות אלא גם בתעשיית תאי דלק.

למחקר זה שלוש מטרות. המטרה העיקרית היא לחקור תהליכים של מעבר אלקטרון, המערבים מולקולות מכריעות אלה ובפרט, לאפיין מטלו-פורפירינים מבוססי יון קובלט, ברזל ומנגן בנוזלים יוניים שונים.

מטרה נוספת היא חקירת תגובות המערבות חמצן ותוצרי החיזור שלו, כגון סופר-אוקסיד. רדיקל זה הוא צורון ביניים בעל חשיבות רבה במערכות ביולוגיות כי הגוף שלנו מגן בפניו בעזרת אנזים הנקרא סופר-אוקסיד דיסמוטאז (SOD). מכיוון שמטלו-פורפירינים הם מקרו-מולקולות שבחלקן מהוות חלק ממערכות ביולוגיות ובחלקן מהוות מערכות דימוי למערכות ביולוגיות, לצורך חקירתן ולימודן, ישנה חשיבות רבה בחקר האינטראקציות של מטלו-פורפירינים עם מולקולת חמצן וצורותיו המחוזרות השונות.

כדי לחקור מנגנוני יציבות והרס של הרדיקל סופר-אוקסיד בנוכחות מטלו-פורפירינים במערכות ביולוגיות ניתן להשתמש במודל מפושט המורכב ממטלו-פורפירינים מסונטזים, כגון = tetraphenyl porphyrin) TPP או (p-OH)TPP (para-hydroxytetraphenyl porphyrin וחמצן/יון הסופר-אוקסיד. קבוצות מחקר אחרות חקרו את המערכות האלה בממסים אורגניים, ואילו מחקר זה מתמקד בחקירתן בנוזלים יוניים. נוזלים יוניים (ILs) הם ממסים פולריים, לא מימיים, אשר עשויים לייצב מצבי חמצון גבוהים/נמוכים של מטלו-פורפירינים (שיכולים להיווצר כתוצרי ביניים בתהליכי טבע רבים) ולשמש כממסים לאפיון אלקטרוכימי וספקטרוסקופי שלהם. היתרון בשימוש בנוזלים יוניים על פני ממסים אורגניים נובע מהתכונות הייחודיות של הממיסים היוניים, כגון אלקטרו-כימיות (חלון אלקטרוכימי רחב) וכימיות (יכולתם להמיס מגוון רחב של מולקולות אורגניות ואן-אורגניות), אשר תורמות לחקר מנגנון קטליזה של חיזור חמצן בעזרת מטלו-פורפירינים. לכן נעשה שימוש בנוזלים יוניים בעלי קט-יונים ואן-יונים שונים, אשר שימשו במחקר זה הם:

1. [bmim][BF4], [bmim][PF6] ([bmim]+ = 1-butyl-3-methylimidazolium)
2. [EMIES] (EMI = 1-ethyl-3-methylimidazolium cation, ES = ethylsulfate

anion)

1. [MTO][TFSI] ([MTO]+= methyl-trioctylammoniumcation,

[TFSI]-=bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion).

עוד מטרה של מחקר זה היא לחקור מערכות מסוג "MnP- O2·--IL". לשם כך יש לאפיין בצורה אלקטרוכימית וספקטרוסקופית כל אחד ממרכיבי המערכת לחוד.

ראשית, העבודה נעשה אפיון ספקטרוסקופי ואלקטרוכימי של המטלו-פורפירינים עם יון מתכת של Mn(III) ,Fe(III) ו- Co(III) וטבעת פורפירינית TPP או (p-OH)4TPP. בשיטה ספקטרו-אלקטרוכימית אופיינו שלושה מצבי חמצון – Co(III), Co(II) ו-(Co(I עבור קובלט פורפירין, ושני מצבי חמצון – M(III) ו-M(II) עבור פורפירינים של ברזל ומנגן. בשיטת הוולטמטרייה המחזורית נמצא כי Co(III)(p-OH)TPP עובר תהליך דו-אלקטרוני בפוטנציאל של 1.1V-~ כנגד Fc/Fc+ בשני הנוזלים היוניים. לעומת זאת, החיזור של Fe(III)(p-OH)TPP ו-Mn(III)(p-OH)TPP הוא חד-אלקטרוני. ערך ה-E1/2 עבור Fe(III)(p-OH)TPP הוא ~-0.8V בשני הנוזלים היוניים, ואילו עבור ה-Mn(III)(p-OH)TPP הוא -0.6V ב-[[bmim][BF4.

מחקר זה וקבוצות מחקר אחרות הראו ששלב ראשון בחיזור חמצן יוצר יון רדיקל של יון הסופר-אוקסיד לפי תגובה מספר 1. כמו כן ידוע שמנגנון חיזור חמצן והפוטנציאל שלו תלויים משמעותית בתכונותיהם של נוזלים יוניים, ומושפעים הן מסוג הקטיון והן מסוג האניון. ה- E1/2 שלתגובה זו הוא -1.0V כנגד Fc/Fc+ ב-bmim][BF4] ו-[bmim][PF6].

(משוואה 1)



ממצא אחר שנמצא במחקר זה הוא היעדר שיא חמצון הפיך של תגובת חיזור חמצן לסופר-אוקסיד ב-EMIES, שהובחן בממסים אפרוטיים, הוסבר ע"י אי-יציבות של יון הסופר-אוקסיד. הבחנה זו הובילה אותנו למחקר מקיף של ריאקטיבות של יון סופר-אוקסיד. סופר-אוקסיד ידוע כנוקלאופיל חזק, ולכן הוא עשוי לתקוף נוזלים יוניים המורכבים מקטיון אימידזוליום. בעבודה זו אופיין תוצר הביניים המתקבל בתגובה בין סופר-אוקסיד לקטיון האימידזוליום על ידי ספקטרוסקופיית 1H NMR. נוסף על כך, נמצא שהוא בולע באורך גל של 310 ננומטר.

בוולטמוגרמת חיזור חמצן ב-[bmim][BF4] ו-[bmim][PF6] מתקבל שיא נוסף בפוטנציאלים השווים ל--1.70V ו--1.80V (כנגד צמד של (Fc/Fc+ בהתאמה. שיא זה מיוחס לתגובת מעבר של אלקטרון אחד מסופר-אוקסיד לפראוקסיד, בהתאם למשוואה מספר 2.



(משוואה 2)

כמו כן נבחנה השפעת נוכחות המטלו-פורפירינים על תגובת חיזור של חמצן. Fe(III)(p-OH)TPP ו-Mn(III)(p-OH)TPP הראו פעילות אלקטרו-קטליטית כלפי תגובה זו ב[bmim][BF4]- לעומת ה-Co(III)(p-OH)TPP שלא הראה פעילות כזו. נוסף על כך, Fe(III)(p-OH)TPP ו-Mn(III)(p-OH)TPP הראו אלקטרו-פעילות קטליטית כלפי יון סופר-אוקסיד, פעילות הדומה לזו של אנזים סופר-אוקסיד דיסמוטאז.

אם כן, נמצא ש-Mn(III)(p-OH)TPP הוא זרז יעיל יותר (פוטנציאל החיזור של חמצן בהיעדר פורפירין ובנוכחותו זה: -1.45V ו--1.01V בהתאמה). תוצאה זו מותאמת היטב למדווח בתמיסות אורגניות, אך אינה מותאמת למדווח בתמיסות מימיות שבהן הקובלט פורפירין נחשב, מבין השלושה, לזרז הטוב ביותר לחיזור החמצן.

בעקבות תוצאות אלה התקבלה החלטה להתמקד במחקר של מנגן פורפירין. על מנת להבין לעומק את תופעת הדיסמוטציה של מנגן מטלו-פורפירין המשתקפת מהממצאים האחרונים, הוחלט לערוך אפיון ספקטרוסקופי ואלקטרוכימי ל- KO2בנוכחות של מנגן מטלופורפירין ובהיעדרו, בשני סוגי נוזלים יוניים. הראשון מייצג משפחת נוזלים יוניים המורכבים מקטיון אימידזוליום (EMIES), ואילו השני המורכב מקטיון של אמין רבעוני ([MTO][TFSI]), הוא ממיס אפרוטי.

ראשית, נחקר חמצון של KO2 על ידי מדידות בשיטת וולטמטריה ציקלית. ערכי ה- E1/2 של תהליך החמצון הם 0.87V- ו-1.41V- כנגד Fc/Fc+ EMIES ו-[MTO][TFSI], בהתאמה. למרות ששיטה זו הראתה שסופר-אוקסיד יציב בשני הנוזלים היוניים, ניסויים שבוצעו בעזרת ספקטרוסקופיית 1H NMR הוכיחו אחרת. המערכת של "O2·--[MTO][TFSI]" מייצבת את יון הסופר-אוקסיד יותר מאשר"O2·--EMIES" . סופר-אוקסיד יציב יותר במערכת הראשונה לעומת האחרונה, אשר מייצרת קרבן של אימידזוליום.

השלב הבא של המחקר התמקד בחקירת יציבות של סופר-אוקסיד בנוכחות של מנגן פורפירין בשני נוזלים יוניים, EMIES ו-[MTO][TFSI]. דיסמוטציה של יון הסופר-אוקסיד מתרחשת בעזרת קומפלקס המערב מנגן פורפירין. ההבדל בין שני הנוזלים היוניים נובע ממעורבות של קומפלקסים שונים של מנגן, לדוגמה Mn(III)P---carbene שנוצר ב-EMIES אך אינו קיים ב-[MTO][TFSI].

בשלב האחרון של המחקר הזה נעשו מדידות קינטיות של יציבות סופר-אוקסיד בנוכחות נוזל יוני ומנגן פורפירין ב-DMSO. תמיסות של KO2 ונוזלים יוניים ביחסים שונים אופיינו בנוכחות מנגן פורפירין ובהיעדרו באמצעות שיטת הוולטמטריה הליניארית ב-DMSO. קינטיקה של יציבות הסופר-אוקסיד בתנאי ניסוי שונים נקבע על ידי מדידה של ירידת זרם החמצון של סופר-אוקסיד בפרקי זמן שונים.

התגובה הדומיננטית של סופר-אוקסיד בנוכחות נוזל יוני היא תגובה מסדר פסאודו-ראשון. קיבועי מהירות ניסיוניים הם: sec-1 2.3x10-6, 2.0-5.9 x10-4,8.88x10-3 ו- 3.85x10-3 ב-DMSO, [MTO][TFSI], EMIES ו- [bmim][BF4]בהתאמה. ניתן לראות שבנוכחות של נוזלים יוניים הסופר-אוקסיד יציב פחות. במקרה של [MTO][TFSI] ניתן להסביר זאת על ידי יצירת זוגות יונים בין הסופר-אוקסיד לבין הקטיון ה-[MTO]+, אשר מאיץ את צריכת הסופר-אוקסיד במהלך התגובה עם DMSO. הערך הקבוע של מהירות התגובה עם EMIES גבוה פי 2 מזו עם [bmim][BF4]. הדבר מצביע על כך שמהירות של תגובה מסדר פסאודו-ראשון תלויה בטבע המתמיר שמחובר לטבעת האימידזוליום (אפקט אינדוקטיבי).

לבסוף, נבחנה השפעת נוכחות מנגן פורפירין על יציבות של סופר-אוקסיד בנוכחות שני נוזלים יוניים ובהיעדרם, EMIES ו-[MTO][TFSI], ב-DMSO. התגלה כי היציבות הגבוהה ביותר של סופר-אוקסיד קיימת בנוכחות של [MTO][TFSI]. כמו כן נוכחות של נוזל יוני יכולה לחזק או להחליש את פעילות הסופר-אוקסיד דיסמוטאז של מנגן פורפירין כלפי סופר-אוקסיד ב-DMSO. הוספת [MTO][TFSI] בעודף של פי 10 יחסית לריכוז הסופר-אוקסיד מחלישה את פעילות סופר-אוקסיד דיסמוטאז של מנגן פורפירין, כלומר מייצבת את יון הסופר-אוקסיד. למרות זאת, הוספת כמות גבוהה יותר של EMIES ביחס לריכוז הסופר-אוקסיד מחזקת את פעילותו של סופר-אוקסיד דיסמוטאז של מנגן פורפירין. כפי שצוין קודם, מנגון הדיסמוטציה מתרחש דרך קומפלקס פורפיריני שונה. במקרה של EMIES נוכחות קומפלקס של מנגן פורפירין וקרבן אחראית לתהליך זה, אשר יעיל יותר בהרס של סופר-אוקסיד מאשר במקרה של [MTO][TFSI].

אם כן, ניתן לסכם ולומר שיציבות הסופר-אוקסיד עולה בסדר הבא:

[MTO][TFSI] > MnP + [MTO][TFSI] > MnP > MnP + EMIES