

Phen-铜(II)-氨基酸配合物的合成、表征及其 SOD 活性

廖升荣¹ 乐学义^{*1} 林庆斌¹ 卢其明¹ 刘小平¹ 熊亚红¹ 冯小龙²

(¹ 华南农业大学理学院应用化学系, 广州 510642)

(² 中山大学分析测试中心, 广州 510275)

摘要: 合成了3个新的SOD模拟配合物: [Cu(Phen)(L-Gln)(H₂O)]Cl·2H₂O (**1**)、[Cu(Phen)(L-Ala)(H₂O)]Cl·4H₂O (**2**)、[Cu(Phen)(L-Thr)(H₂O)]Cl·2H₂O (**3**) [Phen(1, 10-邻菲咯啉)、L-Gln(谷氨酰胺)、L-Ala(丙氨酸)、L-Thr(苏氨酸)]。用元素分析、摩尔电导、红外光谱、紫外-可见光谱对配合物进行了表征。用X-射线衍射对配合物[Cu(Phen)(L-Gln)(H₂O)]Cl·2H₂O的晶体结构进行了测定。用氯化硝基四氮唑蓝(NBT)光还原法对这3个配合物催化歧化超氧阴离子自由基(O₂^{·-})的能力进行了测定。结果表明: 这些配合物具有较高的SOD活性, 催化速率常数K_Q分别为1.58 × 10⁷ mol⁻¹·L·s⁻¹、5.65 × 10⁷ mol⁻¹·L·s⁻¹、0.83 × 10⁷ mol⁻¹·L·s⁻¹。

关键词: 超氧化物歧化酶; 模拟物; SOD活性; 铜

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)02-0201-06

Synthesis, Characterization and SOD-like Activity of Phen-Cu(II)-Amino Acid Complexes

LIAO Sheng-Rong¹ LE Xue-Yi^{*1} LIN Qing-Bin¹ LU Qi-Ming¹

LIU Xiao-Ping¹ XIONG Ya-Hong¹ FENG Xiao-Long²

(¹College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642)

(²Center of Analysis and Measurement, Sun Yatsen University, Guangzhou 510275)

Abstract: Three new complexes of Cu(II) with phenanthroline and L-amino acid [L-Glutamine(L-Gln), L-Alanine(L-Ala), L-Threonine(L-Thr)] were synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductivity, infrared spectra, UV-Vis absorption spectra, and [Cu(Phen)(L-Gln)(H₂O)]Cl·2H₂O was characterized by X-ray diffraction method. The catalytic activities of the three complexes for disproportionation O₂^{·-} of were determined by NBT method. The results show that the complexes have high SOD-like activities, and the K_Q values of complexes **1**, **2** and **3** are 1.58 × 10⁷ mol⁻¹·L·s⁻¹, 5.65 × 10⁷ mol⁻¹·L·s⁻¹, 0.83 × 10⁷ mol⁻¹·L·s⁻¹ respectively. CCDC: 272495.

Key words: superoxide dismutase; mimic compound; SOD-like activity; copper(II)

0 引言

超氧化物歧化酶(SOD)是一类广泛存在于生物体中的金属酶, 能将超氧阴离子自由基(O₂^{·-})快速催化歧化为O₂和H₂O₂, 从而防止生物体因O₂^{·-}积累而导致细胞膜脂过氧化及与O₂^{·-}相关的一系列病害的发生。研究表明, 天然SOD能用于炎症、癌症和糖尿

病等疾病的治疗, 能延缓人和动物衰老, 能提高植物的抗寒、抗旱和抗病害能力^[1]。然而, 天然SOD在应用上存在着膜透过性差、体外活期短、抗原性和价格昂贵等缺点, 难以推广应用, 因此低分子量SOD模拟研究成了生物无机化学研究领域中的热门研究课题^[2-5]。

天然CuZnSOD起催化作用主要是Cu²⁺, Zn²⁺只

收稿日期: 2005-06-06。收修改稿日期: 2005-11-17。

广东省自然科学基金重点项目(No.04105986)。

*通讯联系人。E-mail: lexyscau@scnu.edu.cn

第一作者: 廖升荣, 男, 26岁, 硕士研究生; 研究方向: 生物无机化学。

起结构稳定作用^[6], 因此本文设计合成了 3 个新的以 Cu^{2+} 为中心离子的 SOD 模拟配合物: $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-Gln})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)、 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-Ala})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**)、 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [Phen (1, 10-邻菲咯啉)、 L-Gln (谷氨酰胺)、 L-Ala (丙氨酸)、 L-Thr (苏氨酸)]。通过元素分析、摩尔电导、X-射线衍射、红外光谱、紫外-可见光谱等方法对配合物进行了表征, 并用 NBT 光还原法测定了其 SOD 活性。结果表明: 3 个配合物具有相对较高的类似于天然 SOD 催化超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)歧化活性。

1 试验部分

1.1 仪器和药品

Elementar 240C 型元素分析仪, Bruker Smart 1 KCCD 型 X 射线四园衍射仪, Nicolet 170SX 型红外分光光度计 (KBr 压片), Shimadzu UV-260 型紫外-可见光谱仪, DDS-12A 型电导率仪 (上海宇隆仪器有限公司), 照度计 (台湾泰仕电子工业股份有限公司), 721 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司), SVC-500 VA 型高精密全自动交流稳压器 (深圳利泰电子有限公司), 501 型超级恒温槽 (上海市实验仪器厂)。

天然 SOD (比活 $6000 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$, 分子量 32000, 广东大洋生化技术研究所), L-Gln (谷氨酰胺)、 L-Ala (丙氨酸)、 L-Thr (苏氨酸)、 Phen (1, 10-邻菲罗啉) (均为上海伯奥公司), 氯化硝基四氮唑蓝 (NBT)、核黄素 (V_{B_2}) (市售生化试剂), 四甲基乙二胺、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其他试剂均为市售分析纯, 二次蒸馏水。

1.2 配合物的合成

3 个配合物的合成方法相似。加热搅拌下, 将等量 (0.5 mmol) 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Phen 溶解在 10 mL 无水乙醇中, 然后将中和过的 0.5 mmol 氨基酸 (L-Gln 、 L-Ala 、 L-Thr) 水溶液加入到上述溶液中, 用 NaOH 调节溶液 pH 值至 4~5, 继续搅拌 10 min 。室温冷却, 过滤。滤液在室温下放置 1 月后相继析出蓝

色晶体。将晶体过滤, 乙醇洗涤 3 次, 室温下干燥, 干燥器中保存。

1.3 配合物晶体结构测定

选取一颗 $0.50 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm} \times 0.28 \text{ mm}$ 的配合物 **1** 晶体置于 Bruker Smart 1 KCCD 型 X 射线四园衍射仪上, 用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071\,073 \text{ nm}$) 为光源, 室温下在 $1.66^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$ 范围内收集到 9722 个衍射数据, 其中独立衍射 ($R_{\text{int}} = 0.064\,4$) 和 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察衍射分别为 7180 和 4350 个。全部数据经经验吸收校正 ($T_{\text{max}} = 0.710\,5$, $T_{\text{min}} = 0.560\,3$)^[7]。晶体结构由直接法解出。氢原子从差 Fourier 图上定出。对结构进行全矩阵最小二乘法修正, 全部非氢原子采用各向异性温度因子, 氢原子采用各向同性温度因子。所有计算均在 PC 计算机上用 SHELX-97 程序完成^[8,9]。

CCDC: 272495。

1.4 配合物 SOD 活性测定

本文采用改进的核黄素 (V_{B_2}) 光还原 NBT 法检测模型化合物的 SOD 活性^[10]。用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 值为 7.8 的磷酸盐缓冲溶液配制含 $9.32 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBT, $6.80 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ V_{B_2} , $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四甲基乙二胺的混合液作为空白反应液; 用空白液配制一系列浓度 (C) 的 SOD 或模拟配合物溶液。测定时, 先将盛有空白反应液的比色皿 (光径为 1 cm) 恒温 (25°C), 待光强稳定后用荧光灯对比色皿进行照射, 第一次照射 60 s , 以后每次照射 30 s , 测定 560 nm 下吸光度值 $\text{Abs}_{560 \text{ nm}}$ 。然后, 用相同的方法测定 SOD 和模拟物溶液的 $\text{Abs}_{560 \text{ nm}}$ 值。为了获得可靠的结果, 每次试验至少平行测定 2 次。应用 Origin 软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 配合物组成

配合物元素分析结果及在甲醇中摩尔电导值如表 1, 由此推测 3 个配合物的组成为: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ClCuN}_4\text{O}_6$ (**1**)、 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_3\text{O}_7$ (**2**)、 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClCuN}_3\text{O}_6$ (**3**)。

表 1 3 个配合物元素分析及摩尔电导

Table 1 Results of elemental analysis and molar conductivity of three complexes

Complexes	Found (calcd.)			$A_m / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1})$
	C / %	H / %	N / %	
1	43.42(42.67)	4.76(4.84)	11.72(11.71)	73.3
2	39.65(39.39)	5.28(5.29)	9.20(9.19)	74.2
3	42.84(42.57)	4.84(4.91)	9.33(9.31)	93.8

配合物均易溶于水、乙醇、甲醇和 DMF,而难溶于苯和乙腈。

2.2 配合物电子光谱

测定了配合物水溶液在 200~800 nm 范围内的 UV-Vis 光谱。3 个配合物均在 272 nm 处产生较强的吸收(ε 分别为 $46\,400\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $38\,300\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $24\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 归属于配体 Phen $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁;与游离配体 Phen 相比,吸收强度减弱,这归因于 Phen 配位后电子云向 Cu^{2+} 移动,使 Phen 环共扼性降低^[11]。配合物分别在 613 nm($\varepsilon=75.6\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)、633 nm($\varepsilon=85.5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)、613 nm($\varepsilon=38.3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)处的弱吸收归属于中心离子 Cu^{2+} 的 $d\text{-}d$ 跃迁。

2.3 配合物 IR 光谱

室温下,测定了配合物(KBr 压片)在 4 000~200

cm^{-1} 范围内的 IR 谱 (表 2)。3 个配合物均在 3 400 cm^{-1} 附近出现一个强的吸收峰,这归属于配位 H_2O 及 $L\text{-Thr}$ 羟基的 ν_{OH} ;3 080~3 230 cm^{-1} 范围内出现的 2 个强吸收带,归属于 -NH_2 的 2 个不对称分裂吸收峰 ν_{NH} , 表明 -NH_2 参与了配位。1 700~1 750 cm^{-1} 范围内没有任何吸收带($L\text{-Gln}$ 在 1 693 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺的 $\nu_{\text{C=O}}$, 此峰与羧基的羰基峰几乎重叠), 且氨基酸中 -COO^- 的对称和非对称伸缩振动吸收带进一步发生了分裂, $\Delta\nu>200\text{ cm}^{-1}$, 表明 -COO^- 为单齿配体基团;与游离态 Phen 相比,配合物中的 Phen 芳环上 $\delta_{\text{C-C}}$ (854 cm^{-1}) 和 $\delta_{\text{C-H}}$ (740 cm^{-1}) 均发生了移动,表明 Phen 的 2 个 N 原子参与了配位^[12]。配合物在 424 cm^{-1} 附近出现的弱吸收峰归属于 $\nu_{\text{Cu-O(H}_2\text{O)}}$, 表明 H_2O 参与了配位^[13]。

表 2 配合物主要红外光谱数据

Table 2 Main infrared spectral data of the complexes

Complexes	σ / cm^{-1}						
	ν_{OH}	$\nu_{\text{-NH}_2}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{-NH}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{-COO}^-}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{-COO}^-}^{\text{s}}$	$\delta_{\text{-C-C, C-H(phen)}}$	$\nu_{\text{Cu-O}}$
1	3 425	3 230	3 126	1 624	1 396	859, 723	424
2	3 418	3 162	3 084	1 606	1 385	852, 722	424
3	3 412	3 218	3 134	1 627	1 397	851, 724	443

2.4 $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-Gln})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

晶体结构分析表明,配合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-Gln})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体属单斜晶系, $P2_1$ 空间群,晶胞参数: $a=1.227(2)\text{ nm}$, $b=0.715\,7(14)\text{ nm}$, $c=2.204(4)\text{ nm}$, $\beta=94.24(4)^\circ$ 。 $Z=2$, $V=1.930(6)\text{ nm}^3$, $F(000)=968$, $\mu=1.310\text{ mm}^{-1}$, $D_c=1.615\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{GOF}=0.969$, 最终偏差

因子 $R\ [I>2\sigma(I)]: R_1=0.071\,0, wR_2=0.173\,6; R$ (全部数据): $R_1=0.132\,7, wR_2=0.220\,6$, 差值 Fourier 图上最高和最低峰分别为: $1\,558\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $-2\,005\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物分子的部分键长和键角列于表 3。

配合物晶体由阳离子 $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-Gln})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 、阴离子 Cl^- 和 H_2O 堆积而成。配合物 1 的分子结构

表 3 配合物 1 的部分键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of complex 1

Cu(1)-O(1)	0.194 3(7)	Cu(1)-O(7W)	0.239 0(10)	Cu(2)-N(7)	0.197 8(9)
Cu(1)-N(1)	0.196 2(8)	O(7W)···O(5)	0.281 0(14)	Cu(2)-N(5)	0.203 8(8)
Cu(1)-N(3)	0.197 9(8)	Cu(2)-O(4)	0.193 7(7)	Cu(2)-O(8W)	0.234 5(10)
Cu(1)-N(2)	0.200 2(8)	Cu(2)-N(6)	0.196 4(9)	O(8W)···O(2)	0.267 9(13)
O(1)-Cu(1)-N(1)	93.5(3)	N(1)-Cu(1)-O(7W)	87.9(3)	N(6)-Cu(2)-N(5)	82.7(4)
O(1)-Cu(1)-N(3)	85.9(3)	N(3)-Cu(1)-O(7W)	94.6(4)	N(7)-Cu(2)-N(5)	97.8(4)
N(1)-Cu(1)-N(3)	177.5(4)	N(2)-Cu(1)-O(7W)	91.4(3)	O(4)-Cu(2)-O(8W)	99.3(4)
O(1)-Cu(1)-N(2)	170.3(4)	O(4)-Cu(2)-N(6)	92.8(3)	N(6)-Cu(2)-O(8W)	87.6(4)
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.6(3)	O(4)-Cu(2)-N(7)	85.7(3)	N(7)-Cu(2)-O(8W)	98.3(4)
N(3)-Cu(1)-N(2)	98.7(4)	N(6)-Cu(2)-N(7)	174.0(4)	N(5)-Cu(2)-O(8W)	89.5(3)
O(1)-Cu(1)-O(7W)	96.8(3)	O(4)-Cu(2)-N(5)	170.0(4)		

如图 1 所示,晶体堆积如图 2 所示。配合物晶体单元由 2 个独立的 Cu(1)和 Cu(2)配合物分子构成,它们的组成相同且键长、键角相近,但构型互为对映异构体。配离子 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-Gln})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 的结构与文献报道的 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-Phe})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ^[14]和 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-Met})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ^[15]相似,每个 Cu(II)离子与 L-Gln(N,O)、Phen(N,N)及 H₂O(O)形成五配位的变形四方锥结构,其中 L-Gln(N,O)和 Phen(N,N)位于四方锥的底面上[Cu(1)-O(1)=0.194 3(7) nm, Cu(1)-N(1)=0.196 2(8) nm, Cu(1)-N(3)=0.197 9(8) nm, Cu(1)-N(2)=0.200 2(8) nm; Cu(2)-O(4)=0.193 7(7) nm, Cu(2)-N(6)=0.196 4(9) nm, Cu(2)-N(7)=0.197 8(9) nm, Cu(2)-N(5)=0.203 8(8) nm],而 H₂O(O)位于四方锥的顶点[Cu(1)-O(7W)=0.239 0(10) nm, Cu(2)-O(8W)=0.234 5(10) nm],Cl⁻没有参与配位。配位键夹角 X-Cu-Z(X,Z 为四方锥底面上处于反位的配位原子 N 或 O) 为 170.0°~177.5°, X-Cu-Y(X,Y 为四方锥结构中处于邻位的配位原子 N 或 O) 为 81.6°~99.3°, 表明配合物分子四方锥结构变形性较

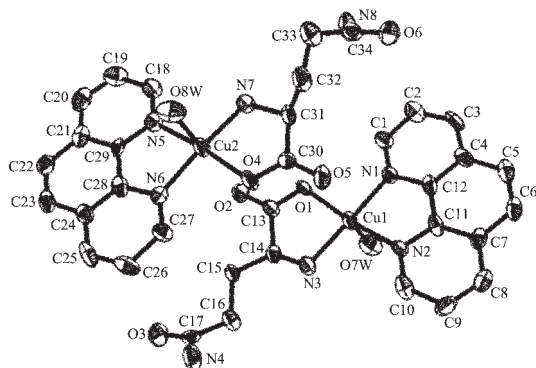


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure for complex 1

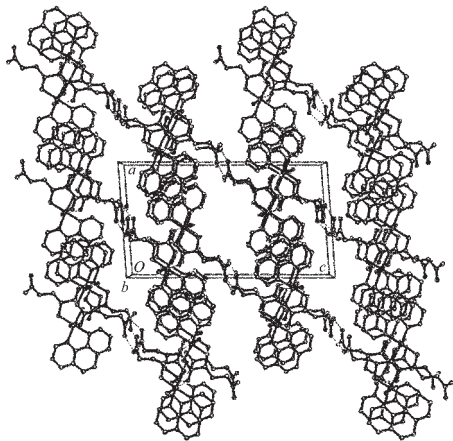


图 2 配合物 1 的分子堆积图

Fig.2 Molecular packing view for complex 1

小^[16]。另外,Cu(1)所处的平面方程为 $0.169x+6.660y-8.064z=-1.9465$,中心 Cu(II)离子的偏离值为 0.004 8 nm;Cu(2)所处的平面方程为 $0.366x+6.653y-8.121z=-1.5071$,中心 Cu(II)离子的偏离值为 0.004 2 nm;因此 2 个 Cu(II)离子基本上位于分子平面上。

晶体结构数据表明:邻近配合物分子间配体 H₂O 与 L-Gln 中羧基氧形成氢键[O7(W)⋯O5=0.281 0(14) nm;O8(W)⋯O2=0.267 9(13) nm],同时分子间存在较强的 Phen 芳环堆积作用[Cu(1A)中 Phen 芳环与 Cu(2A)中 Phen 芳环间距离为 0.363 9 nm,夹角为 0.9°,而 Cu(2A)中 Phen 芳环与 Cu(1B)中 Phen 芳环间距离为 0.363 7 nm,夹角为 0.9°],形成了…ABAB…型[A 和 B 分别为配合物分子 Cu(1)和 Cu(2)]堆积结构,从而使该配合物晶体具有较高的对称性和稳定性。

另外,根据配合物 2 和 3 与配合物 1 具有类似的摩尔电导率、紫外光谱和红外光谱等,并结合元素分析结果,推测配合物 2 和 3 分子具有类似于配合物 1 分子的变形四方锥结构。

2.5 SOD 活性(抑制率)的测定

用改进的 NBT 光还原法测定了 3 个配合物催化歧化的活性。光照下,核黄素(V_{B2})与四甲基乙二胺产生 O₂^{•-},O₂^{•-}使 NBT(氯化硝基四氮唑蓝)还原为蓝紫色的化合物甲簪;甲簪在 560 nm 处有最大光吸收,且吸光度与其浓度成正比,因此不同时间吸光度 Abs_{560 nm} 对时间 t 作图可得一直线,直线斜率(k 值)的大小反映了甲簪生成速度的快慢。当向上述反应体系中加入 SOD 或配合物时,SOD 或配合物会与 NBT 竞争 O₂^{•-},从而降低 NBT 还原为蓝紫色化合物的速度。存在不同浓度配合物 1 情况下反应液吸光度随时间的变化曲线图如图 3 所示。直线性相关系数 R 为 0.999 4~0.999 9。结果表明:随着配合物浓度增加,直线斜率变小,表明配合物催化 O₂^{•-}歧化速率随着配合物浓度增加而增加。对于配合物 2 和 3 也得出了类似的结果。

另外,根据公式 $\eta=(1-k'/k) \times 100\%$ (k'为加入配合物或 SOD 后直线的斜率,k 为空白反应液直线的斜率)可求出 SOD 或配合物对 O₂^{•-}的抑制率 η ;以配合物的浓度 C 为 x 轴,抑制率 η 为 y 轴作图,可求得抑制率为 50%时配合物的浓度,即一个活性单位值 IC₅₀。再由公式 $K_Q=K_N C_{\text{NBT}}(1/\rho-1)/C_Q$ ^[17]可求得配合物的催化速率常数 K_Q(其中:K_N为 $6.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,C_{NBT}和 C_Q分别为氯化硝基四氮唑蓝和 SOD 或

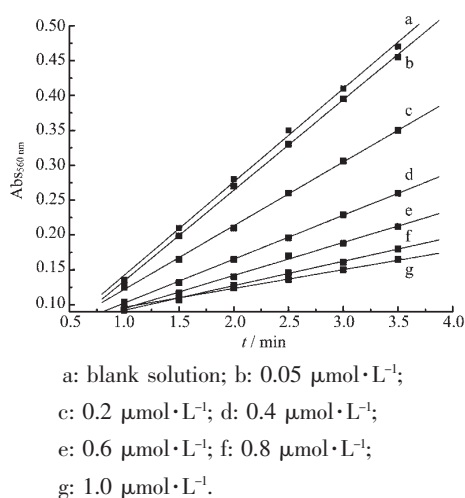


图 3 配合物 1 吸光度随时间变化(25 °C, pH=7.8)

Fig.3 Absorbances of various concentrations of complex 1 in solutions (25 °C, pH=7.8)

配合物的浓度, ρ 为 k'/k 比值)。配合物对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 抑制率随浓度的变化如图 4 所示, IC_{50} 与 K_Q 值列于表 4 中。

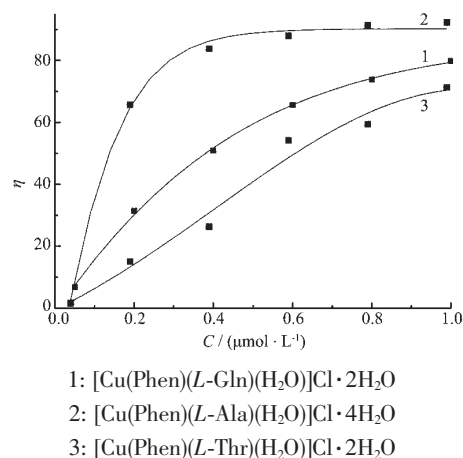


图 4 配合物抑制率随浓度变化曲线图

Fig.4 Relationship between the inhibition rate and concentration of the complexes

表 4 配合物和 SOD 的 IC_{50} 值和 K_Q 值Table 4 IC_{50} and K_Q values of the complexes and native SOD for disproportionation of $\text{O}_2^{\cdot-}$

Complexes	IC_{50}^a / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	K_Q / ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)
Native CuZnSOD	0.0147	3.82×10^8
1	0.381	1.58×10^7
2	0.147	5.65×10^7
3	0.598	0.83×10^7
$[(\text{tren})\text{Cu}(\text{E-ImH})](\text{ClO}_4)_2$	175 ^[18]	
$\text{Cu}(\text{amino acid})_2$	0.300~6.00 ^[19]	
$[\text{CuL}_2(4\text{-mHim})_2]$	5.86 ^[20]	

^a IC_{50} is the concentration of 50% inhibition of complex.

测得天然 SOD 的 IC_{50} 值与文献报道十分接近^[21],表明本实验方法可靠。配合物 SOD 活性与配合物分子位阻及构型转换难易有关^[19],在天然 SOD 催化歧化过程中,轴向配位的水分子很易失去, $\text{Cu}(\text{II})$ 四方锥结构与 $\text{Cu}(\text{I})$ 变形四面体结构容易相互转化,氧还循环容易进行,从而能够较快地催化歧化。因此设计 SOD 模拟物时活性中心也应有一个柔性的配位环境^[22]。本文所研究 3 个配合物分子均具有类似于天然 SOD 活性中心的变形四方锥构型,水分子配位能力较弱, $\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{Cu}(\text{I})$ 两种构型容易转变,活化能低,因而显示出较高的 SOD 活性。配合物 2 分子中丙氨酸分子主链短、没有支链,使 $\text{Cu}(\text{II})$ 四方锥构型与 $\text{Cu}(\text{I})$ 变形四面体构型之间的转换较易,利于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 向铜离子靠近,因而具有相对较高的 SOD 活性。配合物 1 分子中氨基酸主链较长,构型转换困难,故活性比配合物 2 弱。配合物 3 氨基酸主链较长,且存在支链,因而构型转换困难,且不利于向中心离子靠近,所以活性最弱。综合以上分析,3 个配合物的催化歧化 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 活性大小顺序为: 2>1>3。

3 结 论

本文所研究配合物合成方法简单、条件温和、具有较高 SOD 活性,且分子中含有生物体所需要的常量元素 Cl-及营养成分氨基酸,有望成为具有良好应用前景的 SOD 模拟物而应用于工农业生产中。有关植物生长抗逆性研究正在进行之中。

参考文献:

- [1] TAN Peng(覃 鹏), LIU Fei-Hu(刘飞虎), LIANG Xue-Ni(梁雪妮). *Heilongjiang Nongye Kexue(Heilongjiang Agricultural Sciences)*, **2002**,1:31~34
- [2] Puglisi A, Tabbi G, Vecchio G. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**,98(6):969~976
- [3] Vajragupta O, Boonchoong P, Sumanont Y, et al. *Bioorg. & Med. Chem.*, **2003**,11(10):2329~2337
- [4] LIAO Zhan-Ru(廖展如), CHEN Zhan-Fen(陈战芬), MENG Xiang-Gao(孟祥高), et al. *Huazhong Shifan Daxue Xuebao (J. of Central China Normal University (Nat. Sci.))*, **2003**,37(3):336~342
- [5] HE Yi(何 毅), YUAN Jun-Lin(袁均林), ZHOU Shi-Yi(周诗毅), et al. *Huazhong Shifan Daxue Xuebao(J. of Central China Normal University (Nat. Sci.))*, **2004**,38(1):91~94
- [6] Daly R I, Martin L L. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,5(10):

- 777~781
- [7] Blessing R. *Acta Cryst.*, **1995**, **A51**:33~38
- [8] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [9] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [10] ZI Jun-Qing(自俊青), DENG Xi-Xian(邓希贤), JIN Qiu(金虬), et al. *Beijing Shifan Daxue Xuebao(J. of Beijing Normal University)*, **1998**, **34**(1):101~104
- [11] CHEN Shi(陈实), LE Xue-Yi(乐学义), ZHOU Xiao-Hua(周晓华). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2004**, **67**(6):461~464
- [12] LIU Xiao-Ping(刘小平), YANG Chi(杨迟), LE Xue-Yi(乐学义). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(10):1085~1089
- [13] LE Xue-Yi(乐学义), TONG Ming-Liang(童明良), FU Yin-Lian(付银莲). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(2):367~371
- [14] Abdel-Rahman L H, Battaglia L P. *Polyhedron*, **1996**, **5**(2): 327~334
- [15] LE Xue-Yi(乐学义), TONG Ming-Liang(童明良). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(10):1023~1027
- [16] Le X Y, Zhou X H, Huang Z J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2003**, **56**(10):861~867
- [17] LUO Qin-Hui(罗勤慧), SHENG Meng-Chang(沈孟长), GAO Wei(高伟). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem J. Chinese Universities)*, **1990**, **11**(9):928~932
- [18] Patel R N. *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**, **60**(10):2201~2208
- [19] LI Da-Zhen(李大珍), CHEN Zhi-Ming(程志明), JIN Qiu(金虬). *Beijing Shifan Daxue Xuebao(J. of Beijing Normal University) (Nat. Sci.)*, **1996**, **32**(2):251~256
- [20] Casanova J, Alzuet G, Ferrer S, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, **304**(2):170~177
- [21] Bonomo R P, Bruno V, Conte E, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, **19**(23):4406~4415
- [22] Abuhijleh A L, Woods C. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**(4):269~273