

Cu(II)配合物的制备、结构多样性及超氧化物歧化酶活性

张文谦, 牛亚杰, 吴文荣, 常笑玮, 王东飞, 张 帅

(信阳农林学院 制药工程学院, 河南 信阳 464000)

摘要: 为了构筑超氧化物歧化酶(SOD)模拟物, 采用溶剂热法, 以吡啶-3-羧酸-1-氧(HL1)和吡啶-4-羧酸-1-氧(HL2)为有机配体, 与一水合醋酸铜 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 金属盐反应合成了3种Cu(II)的配合物(CPs): $[\text{Cu}_3(\text{HL1})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (CP1)、 $[\text{Cu}(\text{HL2})(\text{OH})]_n$ (CP2)和 $[\text{Cu}(\text{HL2})(\text{CH}_3\text{O})]_n$ (CP3), 其中 n 为正整数。通过单晶XRD、FTIR、元素分析、TGA、UV光谱对其进行了结构和性能表征。CP1~3在相似的溶剂热条件下合成, 却分别显示出一维、二维到三维的多维度构型, 探讨了配体官能团的相对位置、配体的配位模式和溶剂体系在配合物的结构多样性方面的可能机制。TGA表明, CP1~3可以分别稳定到202、228、250 °C, 具有较好的热稳定性, 且CP1~3的维度越高, 热稳定性越好。通过氯化硝基四氮唑蓝(NBT)光还原法测试得出, CP1~3的半数抑制浓度(IC_{50})分别为0.21、0.26、0.62 $\mu\text{mol/L}$, 均具有一定的SOD活性, 且CP1~3的维度越低, SOD活性越好。其中, CP1和CP2较低的 IC_{50} 表明其可作为有潜在应用前景的SOD模拟物。

关键词: 铜(II)配合物; 吡啶-3-羧酸-1-氧; 吡啶-4-羧酸-1-氧; SOD活性; 功能材料

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)08-1749-09

Preparation, structural diversity and superoxide dismutase activity of Cu(II) coordination polymers

ZHANG Wenqian, NIU Yajie, WU Wenrong, CHANG Xiaowei,
WANG Dongfei, ZHANG Shuai

(School of Pharmaceutical Engineering, Xinyang Agricultural and Forestry University, Xinyang 464000, Henan, China)

Abstract: To construct superoxide dismutase (SOD) mimetics, three Cu(II) coordination polymers (CPs), $[\text{Cu}_3(\text{HL1})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (CP1), $[\text{Cu}(\text{HL2})(\text{OH})]_n$ (CP2) and $[\text{Cu}(\text{HL2})(\text{CH}_3\text{O})]_n$ (CP3), in which n is a positive integer, were synthesized from solvothermal reaction of pyridyl-3-carboxylic acid-1-oxide (HL1) or pyridyl-4-carboxylic acid-1-oxide (HL2) with copper acetate monohydrate $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. The CPs obtained were then characterized by single crystal XRD, FTIR, elemental analysis, TGA and UV spectroscopy for structure and property analyses. The results showed that CP1~3, though synthesized under similar solvothermal conditions, exhibited a multi-dimensional configurations from one-dimension, two-dimension to three-dimension, respectively. The possible mechanisms of the relative position of functional groups in ligand, the coordination mode of ligand and the solvent system on the structural diversity of CPs were also explored. TGA result revealed that CP1~3 could be stabilized up to 202, 228, and 250 °C, respectively, displaying good thermal stability, and the thermal stability improved as the dimension increased. Nitrotetrazolium blue chloride (NBT) photoreduction test indicated that the median inhibition concentration (IC_{50}) values of CP1~3 were 0.21, 0.26 and 0.62 $\mu\text{mol/L}$, respectively, showing certain SOD activity which was enhanced as the dimension decreased. The lower IC_{50} of CP1 and CP2 suggested that they could be used as potential SOD mimetics.

Key words: Cu(II) coordination polymer; pyridyl-3-carboxylic acid-1-oxide; pyridyl-4-carboxylic acid-1-oxide; SOD activity; functional materials

在生命体内, O_2 经单电子还原形成了活泼的超氧阴离子自由基 ($\cdot O_2^-$)。适量的 $\cdot O_2^-$ 能够起到细胞信号转导和基因表达的调控作用, 以调节细胞的生长、存活和死亡^[1-2]。而过量的 $\cdot O_2^-$ 在机体内会以氧化的方式影响其他分子, 从而导致细胞出现变性、交联和断裂现象, 进一步造成细胞结构性或功能性损伤, 引起脏器发生不可逆病变或癌变^[3]。因此, 抑制体内 $\cdot O_2^-$ 的氧化应激反应对人体的健康来说非常重要。超氧化物歧化酶 (SOD) 是一类有效的抗氧化酶, 它可以预防和治疗由 $\cdot O_2^-$ 引发的各种病变, 主要用于临床治疗癌症、炎症、自身免疫性疾病及心肌缺血与缺血再灌注综合征等多种疾病^[4-9]。目前, SOD 大多从哺乳动物的血液以及脏器中提取, 在原料来源、产品收率、产品稳定性及安全性等方面都存在局限性。此外, 天然 SOD 由于其相对分子质量大、稳定性有限、在血液中半衰期短、并且长期注射使用后容易引起免疫和过敏反应等问题, 在临床使用中仍面临着很大的困难。因此, 研究 SOD 模拟物及其相关活性具有重要的意义^[10-12]。

目前, 通过引入活性基团产生特殊相互作用, 如氢键作用、疏水作用、 π - π 堆积作用、离子相互作用等, 以合成具有优异 SOD 活性的配合物 (CPs) 是一种有效制备 SOD 模拟物的方法^[13-17]。其中, 含氮杂环氮氧化衍生物一直在配体设计和生物活性方面有着重要的地位。含氮氧基团有机配体在配位模式上更丰富, 并且具有的氢键结合能力可以稳定骨架并丰富超分子相互作用; 同时, 含氮氧基团有机配体具有较强的极性, 表现出良好的亲电、亲核性能, 可以使配合物具有良好的生物活性^[18-20]。比如, 植物细胞激动素氧化吡嗪脲类化合物的活性高于吡嗪脲类, 是由于氧化吡嗪脲类化合物中的氮氧基团可以直接作用于激动素受体。又如, 预防心脏冠状动脉疾病的凝血因子抑制剂也是含氮杂环氮氧化衍生物。徐历^[21]报道了 5 例基于含氮氧基团有机配体构筑的 Cu(II) CPs, 均表现出较好的 SOD 活性。可以看出, 目前关于含氮杂环氮氧化衍生物作为配体构筑的 CPs 在 SOD 性质方面的研究尚未被广泛探索, 因此, 该方向的研究具有较好的延展性和创新性。

基于以上分析, 本文选择吡啶-3-羧酸-1-氧 (HL1) 和吡啶-4-羧酸-1-氧 (HL2) 作为有机配体, 结合 Cu^{2+} , 采用溶剂热法, 构筑了 3 例 Cu(II) CPs: $[Cu_3(HL1)_4(OH)_2(H_2O)_2]_n$ (CP1)、 $[Cu(HL2)(OH)]_n$ (CP2) 和 $[Cu(HL2)(CH_3O)]_n$ (CP3), 其中 n 为正整数。通过单晶 X 射线衍射 (SCXRD) 分析 CP1~3 的单

晶构型, 并通过 X 射线粉末衍射 (PXRD)、红外光谱 (IR)、元素分析 (EA)、热重分析 (TGA) 表征 CP1~3 的样品纯度, 测试其热稳定性, 以用于进一步性能研究。通过紫外光谱 (UV) 测试了 CP1~3 的 SOD 活性, 并分析了其 SOD 活性差异, 为 CPs SOD 模拟物的构筑及 CPs 结构对其 SOD 活性的影响提供了理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HL1、HL2, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 、核黄素、甲硫氨酸、氯化硝基四氮唑蓝 (NBT), AR, 北京伊诺凯科技有限公司; 磷酸盐缓冲溶液, AR, 厦门安永博科技有限公司; 甲醇、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

Bruker Smart Apex-II CCD 单晶 X 射线衍射 (SCXRD) 仪、Bruker VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪、Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射 (PXRD) 仪, 德国 Bruker 光谱仪器公司; Vario EL III 型元素分析仪, 德国 Elementar Analysensystem 公司; Netzsch TG 209 F3 型热重分析仪, 耐驰科学仪器商贸 (上海) 有限公司; TU-1810PC 紫外-可见分光光谱仪, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CP1 的合成

称取 HL1 13.9 mg (0.10 mmol) 和 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 19.9 mg (0.10 mmol), 装入 25 mL 反应釜的聚四氟乙烯内衬中, 加入 8 mL 甲醇和 4 mL 水, 搅拌均匀, 封入反应釜。将反应釜放入烘箱中, 在 100 °C 下恒温加热 72 h, 然后以 0.1 °C/min 速率冷却至室温, 即可得蓝色块状晶体 CP1, 产率 68% (基于铜)。元素分析 (质量分数, %): $C_{24}H_{22}Cu_3N_4O_{16}$ 的理论值, C 35.45, H 2.73, N 6.89; 实验值, C 35.68, H 2.81, N 7.02。IR (ν/cm^{-1}): 3359(m), 3067(m), 2391(m), 2338(m), 1605(s), 1566(s), 1446(m), 1409(m), 1379(m), 1225(m), 1161(m), 1049(w), 1014(w), 854(s), 588(m), 其中, s、m 和 w 分别表示峰强度为强、中和弱, 下同。

1.2.2 CP2 的合成

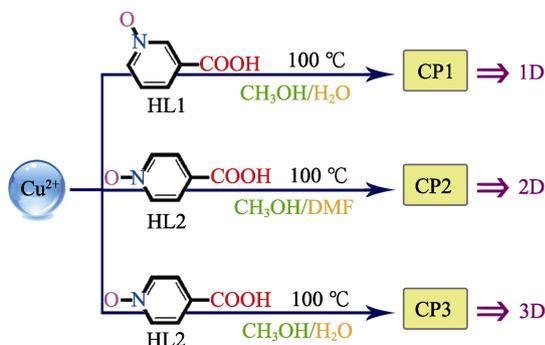
称取 HL2 13.9 mg (0.10 mmol) 和 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 19.9 mg (0.10 mmol), 装入 25 mL 反应釜的聚四氟乙烯内衬中, 加入 8 mL 甲醇和 4 mL DMF, 搅拌均匀, 封入反应釜。将反应釜放入烘箱中, 在 100 °C 下恒温加热 72 h, 然后以 0.1 °C/min 速率冷却至室

温, 即可得绿色块状晶体 CP2, 产率 67% (基于铜)。元素分析(质量分数, %): $C_6H_5CuNO_4$ 的理论值, C 32.96, H 2.30, N 6.41; 实验值, C 32.79, H 2.21, N 6.75。IR (ν/cm^{-1}): 3408(m), 3079(m), 2465(m), 2340(m), 1606(s), 1568(s), 1497(w), 1468(w), 1394(s), 1247(s), 1188(m), 1141(m), 1080(w), 1046(w), 892(s), 583(m)。

1.2.3 CP3 的合成

CP3 的合成方法与 CP1 类似, 仅将 HL1 配体换成 HL2 配体, 即可得到绿色块状晶体 CP3, 产率 74% (基于铜)。元素分析(质量分数, %): $C_7H_7CuNO_4$ 的理论值, C 36.13, H 3.03, N 6.02; 实验值, C 36.32, H 3.18, N 5.89。IR (ν/cm^{-1}): 3410(m), 3094(m), 2926(m), 2814(m), 2473(m), 2388(m), 2338(m), 1601(s), 1563(s), 1471(m), 1396(s), 1245(s), 1187(m), 1149(m), 1061(w), 873(s), 588(m)。

CP1~3 的合成路线如下所示。



1.3 表征

PXRD 通过 X 射线粉末衍射仪收集, 测试范围 $5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描步幅 0.02° , 电压 40 kV, 电流 40 mA。FTIR 由傅里叶变换红外光谱仪测得, 采用 KBr 压片法, 扫描次数 32 次, 分辨率 4.0 cm^{-1} , 测试范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。EA (碳、氢和氮) 在元素分析仪上完成: 测试模式碳氢氮 (CHN); 加氧方式为直接引入 O_2 ; 测试标样为乙酰苯胺, 氧化剂 WO_3 , 还原剂铜。UV 在紫外-可见分光光谱仪上完成, 狭缝宽度 2 nm, 扫描范围 200~800 nm, 测试波长 560 nm, 扫描步幅 1 nm。TGA 在热重分析仪上完成, 测试范围 $30\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 条件为干燥氮气 (60 mL/min), 加热速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

SCXRD 利用 X 射线单晶衍射仪进行表征, 采用石墨单色器单色纯化的 Mo- K_α 射线 ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$), 在 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 下收集衍射数据。配合物的结构利用 SHELXS 程序, 通过直接法解析^[22]。所有衍射强度数据通过 MULTI-SCAN 程序 SADABS 进行洛伦兹因子和偏极化因子 (L_p) 校正与吸收校正。所有非氢原子通过 Fourier 合成和差值电子密度函数进行修正, 所有氢原子坐标通过差值电子密度函数并结合几何分析得到。所有非氢原子坐标及各

向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子采用最小二乘法修正至收敛。CP3 中配位的甲醇分子由于无序被拆分处理为两部分, 以提高整体单晶结构数据的质量。

2 结果与讨论

2.1 CP1~3 的晶体学数据

CP1~3 的晶体学数据见表 1。

表 1 CP1~3 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of CP1~3

配合物	CP1	CP2	CP3
化学式	$C_{24}H_{22}Cu_3N_4O_{16}$	$C_6H_5CuNO_4$	$C_7H_7CuNO_4$
相对分子质量	813.07	218.65	232.68
晶形	块状	块状	块状
晶体颜色	蓝色	绿色	绿色
温度/ $^\circ\text{C}$	23	23	23
晶系	三斜	单斜	正交
空间群	$P\bar{1}$	$P2_1/m$	$Pnma$
a/nm	0.7914(2)	0.6685(5)	1.7203(3)
b/nm	0.9740(2)	0.6342(5)	0.6251(2)
c/nm	1.0462(3)	0.8219(6)	0.7471(2)
$\alpha/^\circ$	96.956(17)	90	90
$\beta/^\circ$	110.226(17)	108.086(4)	90
$\gamma/^\circ$	109.301(17)	90	90
晶胞体积 V/nm^3	0.6885(3)	0.33119(4)	0.8034(3)
Z	1	2	4
密度/ (mg/m^3)	1.961	2.193	1.924
线性吸收系数 $(\mu)/\text{mm}^{-1}$	2.386	3.262	2.696
$F(000)$	409	218	468
收集的总衍射点数	7270	3430	7436
独立衍射点数	3349	890	1005
R_{int}	0.0780	0.0286	0.0729
参数数量	214	64	71
GOOF	1.000	1.012	1.069
R_1, wR_2	0.0538,	0.0238,	0.0324,
$[I > 2\sigma(I)]$	0.1021	0.0640	0.0815
R_1, wR_2	0.1409,	0.0266,	0.0670,
(所有数据)	0.1258	0.0658	0.0947
CCDC	1989899	1989900	1989901

注: a, b, c 为晶胞的棱边长; α, β, γ 为晶胞的棱间夹角; R_{int} 为等效衍射点的等效性; GOOF 为拟合优度; $F(000)$ 为单胞中的电子数目; R_1 和 wR_2 为残差因子, $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ (X 射线单晶衍射实验可以得到晶体的衍射强度 I_o 值, I_o 值通过还原与校正, 即可得到结构因子实验值 F_o , F_c 为解析结构时计算得到的结构因子理论值)。

CP1 的晶胞参数为 $a = 0.7914(2)\text{ nm}$, $b = 0.9740(2)\text{ nm}$, $c = 1.0462(3)\text{ nm}$, $\alpha = 96.956(17)^\circ$, $\beta = 110.226(17)^\circ$, $\gamma = 109.301(17)^\circ$, $Z = 1$, $V = 0.6885(3)\text{ nm}^3$ 。CP2 的晶胞参数为 $a = 0.6685(5)\text{ nm}$, $b = 0.6342(5)\text{ nm}$, $c = 0.8219(6)\text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108.086(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 0.33119(4)\text{ nm}^3$ 。CP3 的晶胞参数为 $a = 1.7203(3)\text{ nm}$, $b = 0.6251(2)\text{ nm}$, $c = 0.7471(2)\text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$,

$V = 0.8034(3) \text{ nm}^3$ 。CP1~3 的 R_{int} 值分别为 0.0780、0.0286 和 0.0729，数值均小于 0.1，表明 CP1~3 的吸收校正正确、晶体数据质量较好^[23]。CP1~3 的 GOOF 值分别为 1.000、1.012 和 1.069，数值均接近于 1.0，说明晶体精修权重方案合适、结构正确^[23]。

2.2 CP1 的晶体结构

对于基于 HL1 配体构筑的 CP1，SCXRD 显示 CP1 在三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群中结晶。其不对称单元由一个半 Cu(II)、两个 HL1 配体、一个 OH⁻ 和一个配位水分子组成。CP1 中 Cu(II) 的配位环境和 HL1 配体的两种配位模式见图 1。

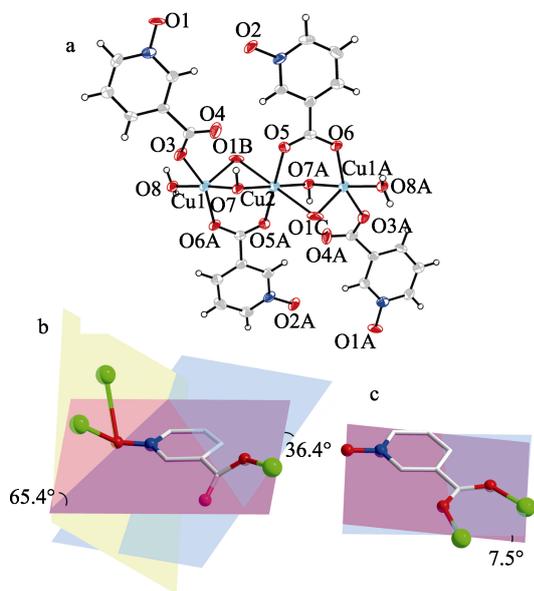


图 1 CP1 中 Cu(II) 金属中心的配位环境以及三核铜次级构筑单元 (Cu—浅蓝色; C—灰色; N—深蓝色; O—红色; H—白色), 对称代码: $A = -x + 1, -y + 1, -z$; $B = -x + 1, -y + 1, -z + 1$; $C = x, y, z - 1$ (a); CP1 中桥连 HL1 配体的配位模式 (b); CP1 中螯合 HL1 配体的配位模式 (c) [(b) 和 (c) 中最大的绿色原子为 Cu(II); 连接 Cu(II) 的中等大小红色原子为 O 原子; 灰色的最小原子为 C 原子; 吡啶环上的深蓝色原子为 N 原子; 为了清晰删去了 H 原子]

Fig. 1 Coordination environment of Cu(II) centers and the view of trinuclear copper building block in CP1 (Cu—light blue; C—gray; N—navy; O—red; H—white), symmetry codes: $A = -x + 1, -y + 1, -z$; $B = -x + 1, -y + 1, -z + 1$; $C = x, y, z - 1$ (a); Coordination mode of bridged HL1 ligand in CP1 (b); Coordination mode of chelated HL1 ligand in CP1 (c)[In (b) and (c), the biggest green atoms are Cu; Medium-sized red atoms connecting Cu(II) are O; The smallest gray atoms are C; Navy atoms on the pyridine ring are N; H atoms are omitted for clarity]

如图 1a 所示, Cu1 是五配位的轻微变形的四面体构型 [$\tau = 0.29$, $\tau = (\beta - \alpha)/60$, α 和 β 代表以 Cu1 为中心两个最大的键角; $\tau = 0$ 代表正四面体构型, $\tau = 1$ 代表正三角双锥构型^[24-25]。其中, 来自一个

HL1 配体的氮氧基团氧原子 (O1B) 占据了四面体的顶点, 而来自两个 HL1 配体的两个羧基氧原子 (O3、O6A)、一个 OH⁻ 氧原子 (O7) 和一个终端水分子氧原子 (O8) 占据了四面体的赤道平面。Cu2 是六配位的轻微变形的八面体构型, 其中, 来自两个 HL1 配体的氮氧基团氧原子 (O1B、O1C) 位于轴向位置, 而来自两个 HL1 配体的两个羧基氧原子 (O5、O5A) 和两个 OH⁻ 氧原子 (O7、O7A) 组成赤道平面。在 CP1 中, 除了 Cu1—O1 和 Cu2—O1 的键长由于 Jahn-Taylor 效应^[26-27]略高于正常值外 [分别为 0.2434(4) 和 0.2699(3) nm], 其他 Cu—O 键长 [范围从 0.1893(4) nm 到 0.1987(3) nm] 均处于文献报道的正常范围内^[28-30]。Cu1 和 Cu2 金属中心通过羧基、氮氧基团和 OH⁻ 连接形成三核铜单元 $[\text{Cu}_3(\text{COO})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_{\text{N-oxide}})_2]$ 。其中, 相邻 Cu(II) 与 Cu(II) 之间的距离为 0.3076(4) nm。如图 1b、c 所示, CP1 中的 HL1 配体有两种配位模式: 一种配位模式为, L1 配体中的羧基以 $\mu_1\text{-}\eta^1\text{:}\eta^0$ 模式 (μ_1 表示羧基连接的总金属数量为 1; η^1 代表其中一个羧基氧连接的金属数量为 1; η^0 代表另一个羧基氧连接的金属数量为 0) 桥接一个 Cu(II), 与吡啶环形成的二面角为 36.4°, 而同时, 氮氧基团桥接两个 Cu(II), 与吡啶环形成的二面角为 65.4° (图 1b); 另一种配位模式为, L1 配体中的羧基采用 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 模式 (μ_2 表示羧基连接的总金属数量为 2; 两个 η^1 代表两个羧基氧连接的金属数量均为 1) 螯合两个 Cu(II), 与吡啶环形成的二面角仅为 7.5°, 而同时, 氮氧基团未配位 (图 1c)。由此可知, 该三核铜单元经 HL1 配体连接形成了一维波浪形双链结构 (图 2)。

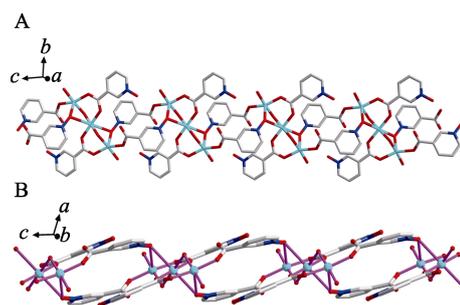


图 2 CP1 在不同方向上的一维波浪形双链结构 [最大的蓝色原子为 Cu(II); 连接 Cu(II) 的红色原子为 O 原子; 灰色的最小原子为 C 原子; 吡啶环上深蓝色原子为 N 原子; 为了清晰省略了 H 原子]

Fig. 2 One-dimensional (1D) wavy double chain of CP 1 along different orientations [The biggest blue atoms are Cu; Red atoms connecting Cu(II) are O; The smallest gray atoms are C; Navy atoms on the pyridine ring are N; H atoms are omitted for clarity]

2.3 CP2 和 CP3 的晶体结构

CP2 中 Cu(II) 的配位环境和 HL2 配体的配位模

式见图 3; CP2 在不同方向上的二维波浪形双层结构见图 4; CP3 中 Cu(II)的配位环境和 HL2 配体的配位模式见图 5; CP3 中的一维 Cu—O 链和具有一维波浪形孔道的三维多孔框架见图 6。

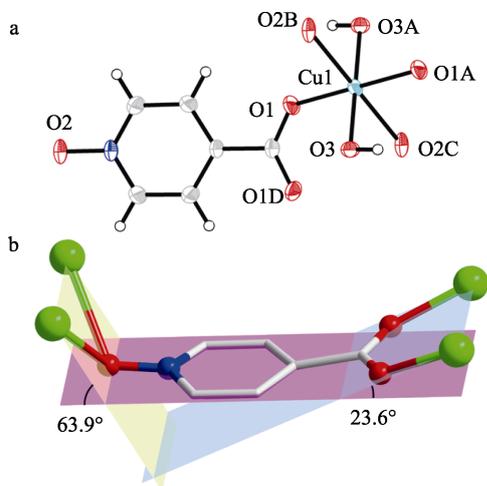


图 3 CP2 中 Cu(II)的配位环境 (Cu—浅蓝色; C—灰色; N—深蓝色; O—红色; H—白色), 对称代码: $A = -x + 2, -y + 1, -z + 2$; $B = -x + 1, y + 0.5, -z + 1$; $C = x + 1, y, z + 1$; $D = x, -y + 0.5, z$ (a); CP2 中 HL2 配体的配位模式 [最大的绿色原子为 Cu(II); 连接 Cu(II)的红色原子为 O 原子; 灰色的最小原子为 C 原子; 吡啶环上深蓝色原子为 N 原子; 为了清晰省略了 H 原子] (b)

Fig. 3 Coordination environment of Cu(II) in CP2 (Cu—light blue; C—gray; N—navy; O—red; H—white), symmetry codes: $A = -x + 2, -y + 1, -z + 2$; $B = -x + 1, y + 0.5, -z + 1$; $C = x + 1, y, z + 1$; $D = x, -y + 0.5, z$ (a); Coordination mode of HL2 ligand in CP2 [The biggest green atoms are Cu; Red atoms connecting Cu(II) are O; The smallest gray atoms are C; Navy atoms on the pyridine ring are N; H atoms are omitted for clarity] (b)

对于基于 HL2 配体构筑的 CP2 和 CP3, SCXRD 显示 CP2 在单斜晶系 $P2_1/m$ 空间群中结晶, 而 CP3 在正交晶系 $Pnma$ 空间群中结晶。在 CP2 和 CP3 中, Cu(II)中心的配位环境和 HL2 配体的配位模式都非常相似。首先, CP2 和 CP3 的不对称单元由半个 Cu(II)、半个 HL2 配体和半个配位 $\text{OH}^-/\text{CH}_3\text{O}^-$ 组成 (CP2 中为 OH^- , CP3 中为 CH_3O^-)。其次, CP2 和 CP3 中的 Cu1 均是相似的六配位轻微变形的八面体构型。其中, 来自两个 HL2 配体的两个羧基氧原子 (O1、O1A) 和两个 $\text{OH}^-/\text{CH}_3\text{O}^-$ 氧原子 (O3、O3A; CP2 中为 OH^- , CP3 中为 CH_3O^-) 占据赤道平面, 而来自两个 HL2 配体的两个氮氧基团氧原子 (O2B、O2C) 占据轴向位置 (图 3a 和图 5a)。第三, CP2 和 CP3 中的 Cu—O 键长均处在文献报道的正常范围内^[28-30], 除了 Cu1—O2 键长 [CP2 中为 0.26254(17) nm, CP3 中为 0.24574(14) nm] 由于 Jahn-Taylor 效应略

微超出正常值^[26-27]。

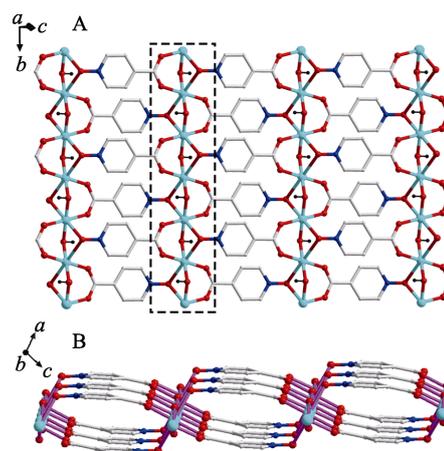


图 4 CP2 在不同方向上的二维波浪形双层结构 (虚线长方形框内为 CP2 中的一维 Cu—O 链 [最大的蓝色原子为 Cu(II); 连接 Cu(II)的红色原子为 O 原子; 灰色的最小原子为 C 原子; 吡啶环上深蓝色原子为 N 原子; 为了清晰省略了 H 原子])

Fig. 4 Two-dimensional (2D) wavy double layer of CP2 along different directions (inside the dashed rectangular box are the 1D Cu—O chain in CP2) [The biggest blue atoms are Cu; Red atoms connecting Cu(II) are O; The smallest gray atoms are C; Navy atoms on the pyridine ring are N; H atoms are omitted for clarity]

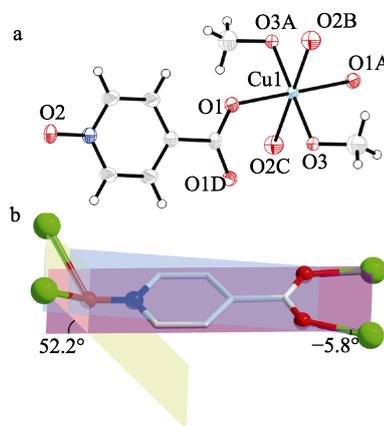


图 5 CP3 中 Cu(II)的配位环境 (Cu—浅蓝色; C—灰色; N—深蓝色; O—红色; H—白色), 对称代码: $A = -x + 1, -y + 1, -z + 1$; $B = -x + 1.5, -y + 1, z - 0.5$; $C = x - 0.5, -y + 0.5, -z + 1.5$; $D = x, -y + 0.5, z$ (a); CP3 中 HL2 配体的配位模式 [最大的绿色原子为 Cu(II); 连接 Cu(II)的红色原子为 O 原子; 灰色的最小原子为 C 原子; 吡啶环上深蓝色原子为 N 原子; 为了清晰省略了 H 原子] (b)

Fig. 5 Coordination environment of Cu(II) in CP3 (Cu—light blue; C—gray; N—navy; O—red; H—white), symmetry codes: $A = -x + 1, -y + 1, -z + 1$; $B = -x + 1.5, -y + 1, z - 0.5$; $C = x - 0.5, -y + 0.5, -z + 1.5$; $D = x, -y + 0.5, z$ (a); Coordination mode of HL2 ligand in CP3 [The biggest green atoms are Cu; Red atoms connecting Cu(II) are O; The smallest gray atoms are C; Navy atoms on the pyridine ring are N; H atoms are omitted for clarity] (b)

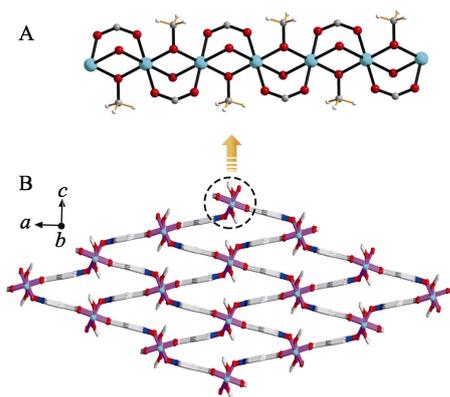


图 6 CP3 中的一维 Cu—O 链 (A); CP3 中具有一维波浪形孔道的三维多孔框架 (B) [最大的蓝色原子为 Cu(II); 连接 Cu(II) 的红色原子为 O 原子; 灰色的最小原子为 C 原子; 吡啶环上深蓝色原子为 N 原子; 为了清晰省略了 H 原子]

Fig. 6 1D Cu—O chain in CP3 (A); Three-dimensional (3D) porous framework of CP3 with 1D wavy channels along *b* axis (B) [The biggest blue atoms are Cu; Red atoms connecting Cu(II) are O; The smallest gray atoms are C; Navy atoms on the pyridine ring are N; H atoms are omitted for clarity]

第四, CuI 离子通过羧基、氮氧基团和 OH⁻/CH₃O⁻ 连接 (CP2 中为 OH⁻, CP3 中为 CH₃O⁻), 产生一维 Cu—O 链, 其中相邻 Cu(II) 与 Cu(II) 之间的距离在 CP2 和 CP3 中分别为 0.31709(3) nm 和 0.31256(5) nm (图 4A 和图 6A)。然后, CP2 和 CP3 中 HL2 配体的羧基均采用 $\mu_2-\eta^1 : \eta^1$ 模式桥接两个 Cu(II), 氮氧基团也桥接两个 Cu(II)。但是, CP2 和 CP3 中 HL2 配体的羧基桥接 Cu(II) 与吡啶环形成的二面角分别为 63.9° 和 52.2°, 并且, 氮氧基团桥接两个 Cu(II) 与吡啶环形成的二面角分别为 23.6° 和 -5.8° (图 3b 和图 5b)。这样差异大的配位方向决定了骨架的连接方向, 从而导致 CP2 中相邻的 Cu—O 链通过 HL2 配体连接形成了 2D 波浪形双层结构 (图 4), 而 CP3 则形成了具有一维波浪形孔道的三维多孔框架 (图 6B)。

2.4 CP1~3 的晶体结构多样性

CP1~3 在相似的条件合成, 却显示出多样化多尺度构型。CP1 和 CP3 的合成条件除了配体不同外完全一致 (CP1 中为 HL1 配体, CP3 中为 HL2 配体), 但是, 基于 HL1 配体构筑的 CP1 显示出一维结构, 而基于 HL2 配体构筑的 CP3 却显示出三维微孔结构, 这说明 HL2 配体 (羧基位于氮氧基团对位) 比 HL1 配体 (羧基位于氮氧基团间位) 更倾向于构建高维度结构。CP2 和 CP3 的合成条件除了其中一种溶剂种类不同外其余完全一致 (CP2 中为 CH₃OH/DMF, CP3 中为 CH₃OH/H₂O), 但是, 与三维 CP3 相比, 同样基于 HL2 配体构筑的 CP2 仅

表现出二维层状结构, 这说明溶剂体系会影响 CPs 的配位模式或配位方向。因此, 从本实验结果可以得出, 配体官能团的相对位置、配体的配位模式和溶剂体系在 CPs 的结构维度和多样性方面都具有重要的作用。

2.5 PXRD 和 TGA

将 CP1~3 样品进行 PXRD 测试, 结果见图 7。

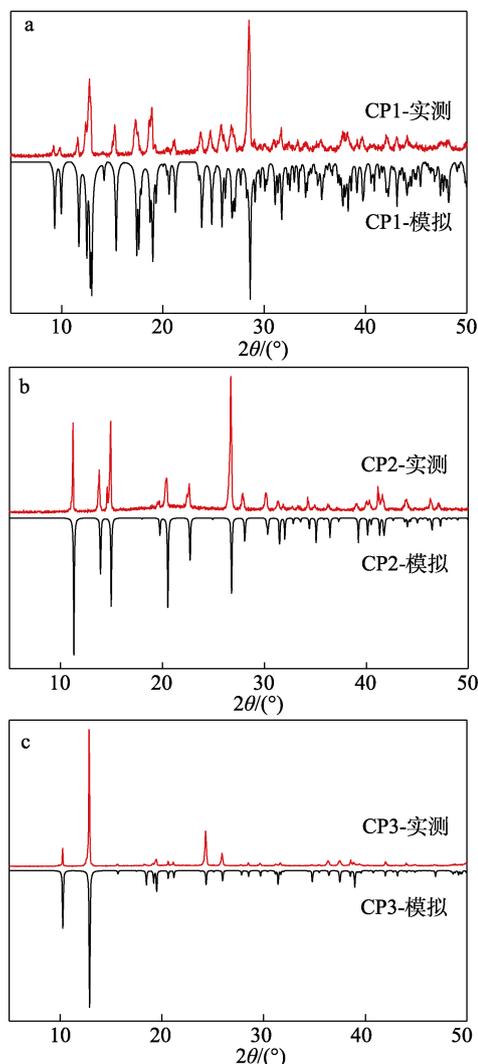


图 7 CP1~3 的 PXRD 谱图

Fig. 7 PXRD patterns of CP1~3

如图 7 所示, 实测 PXRD 图谱的衍射峰位置与单晶结构中模拟 PXRD 图谱的衍射峰位置基本相吻合, 证明了 CP1~3 的相纯度, 表明样品可以用于进一步性质研究。为了测试 CP1~3 的热稳定性, 在 30~700 °C 氮气气氛下进行了 TGA 测试, 结果见图 8。如图 8 所示, CP1~3 的 TGA 曲线分别在 30~202、30~228、30~250 °C 显示出稳定的平台, 这也表明了 CP1~3 的结构中没有游离的溶剂分子。随着温度继续升高, 框架则开始坍塌。通过 TGA 曲线可以看出, CP1~3 的热稳定性从小到大顺序为 CP1<CP2<CP3, 这与它们的结构分别为一维、二维和三维相对应。

说明 CP1~3 的维度越高, 框架越稳定。

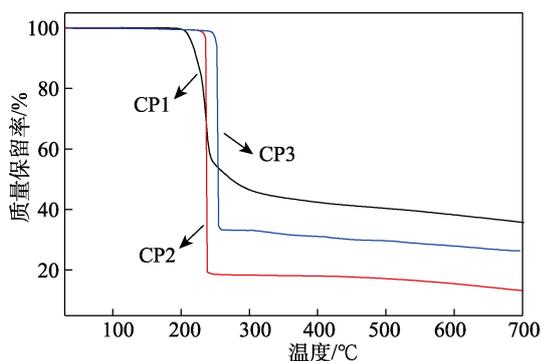


图 8 CP1~3 的 TGA 曲线
Fig. 8 TGA curves of CP1~3

2.6 SOD 活性分析

CP1~3 的 SOD 活性通过 NBT 光还原法测定^[31]。NBT 光还原的过程为: (1) 在光照下, 激发态的核黄素被甲硫氨酸还原成半醌; (2) 半醌提供一个电子, 将 O_2 转变成为 $\cdot O_2^-$; (3) $\cdot O_2^-$ 将 NBT 转化为蓝色的甲贖。在测试过程中, 如果加入的配合物具有 SOD 活性, 那么就可以在不同程度上清除 $\cdot O_2^-$, 从而导致甲贖的含量减少^[32]。甲贖的含量越少, 配合物的 SOD 活性就越高。而甲贖在 560 nm 处有最大紫外光吸收, 因此, 甲贖的含量可通过紫外-可见分光光谱仪测试 560 nm 处的吸光度进行监测。

用 0.05 mol/L pH = 7.8 的磷酸盐缓冲溶液配制含有 3.4×10^{-6} mol/L 核黄素、0.01 mol/L 甲硫氨酸以及 4.6×10^{-5} mol/L NBT 的混合溶液作为空白溶液。用该空白溶液分别配制 0.10、0.25、0.50、1.00、5.00、10.00、15.00 $\mu\text{mol/L}$ 的 CP1~3 溶液。接下来, 用光强恒定的冷光灯照射空白溶液和不同浓度的 CP1~3 溶液, 每照射 30 s 进行一次吸光度测试, 每组溶液测量 600 s (为使配合物充分达到清除 $\cdot O_2^-$ 的饱和状态), 并记录下吸光度数值。以光照时间为横坐标, 以吸光度值为纵坐标作图, 可得出不同浓度 CPs 溶液吸光度随光照时间变化的散点。对每条散点图进行线性拟合, 并计算出吸光度与光照时间的比值, 即斜率 k , 结果见图 9、10、11。如图 9a、10a、11a 所示, 随着 CP1~3 浓度的升高, 直线斜率均逐渐减小, 表明 CP1~3 清除 $\cdot O_2^-$ 逐渐增多, 从而导致甲贖的含量逐渐减少。

根据公式: 抑制率(η)/% = $(1 - k/k_0) \times 100$ (k_0 为空白溶液吸光度随光照时间变化的斜率), 分别计算出不同浓度下 CP1~3 对 $\cdot O_2^-$ 的抑制率。以 CP1~3 的浓度为横坐标, 以不同浓度下的抑制率为纵坐标, 可以得出 CP1~3 对 $\cdot O_2^-$ 的抑制率曲线。通过这些曲线可以得出, NBT 光还原反应抑制率为 50% 时 CPs 的浓度, 即 IC_{50} 值。SOD 活性可通过 IC_{50} 来衡量, IC_{50} 越小, SOD 活性越优^[33-35]。根据 IC_{50} , 可计算催

化速率常数 (k_{cat}) = $k_{NBT} \cdot c(\text{NBT}) / IC_{50}$, 其中 $k_{NBT} = 5.94 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 为 NBT 的二级速率常数。

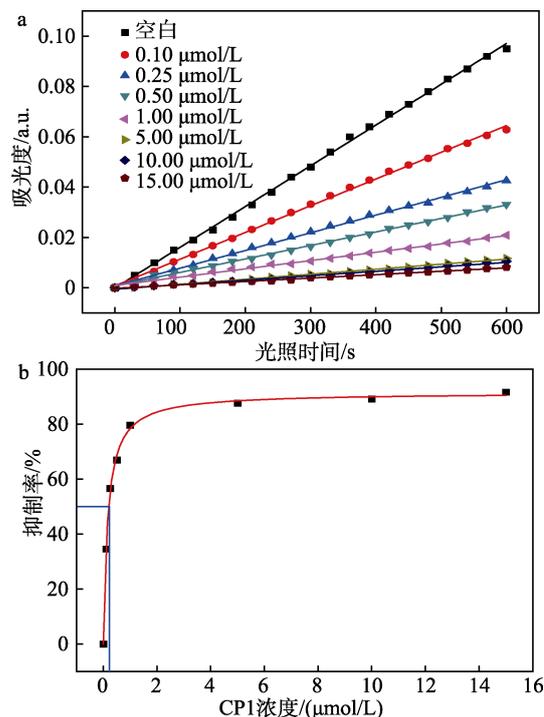


图 9 不同光照时间下不同浓度 CP1 溶液的吸光度 (a); 不同浓度 CP1 溶液对 $\cdot O_2^-$ 的抑制率 (b)

Fig. 9 Absorbance of CP1 solutions different concentrations at different illumination times (a); Inhibition rate of $\cdot O_2^-$ by CP1 solutions with different concentrations (b)

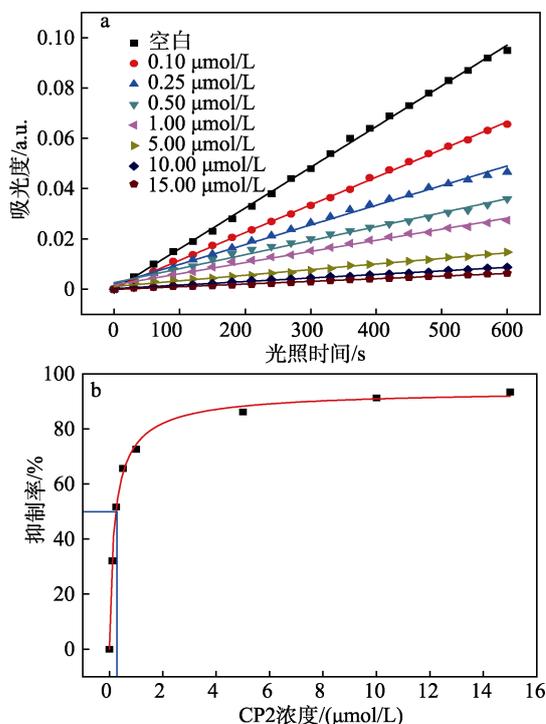


图 10 不同光照时间下不同浓度 CP2 溶液的吸光度 (a); 不同浓度 CP2 溶液对 $\cdot O_2^-$ 的抑制率 (b)

Fig. 10 Absorbance of CP2 solutions with different concentrations at different illumination times (a); Inhibition rate of $\cdot O_2^-$ by CP2 solutions with different concentrations (b)

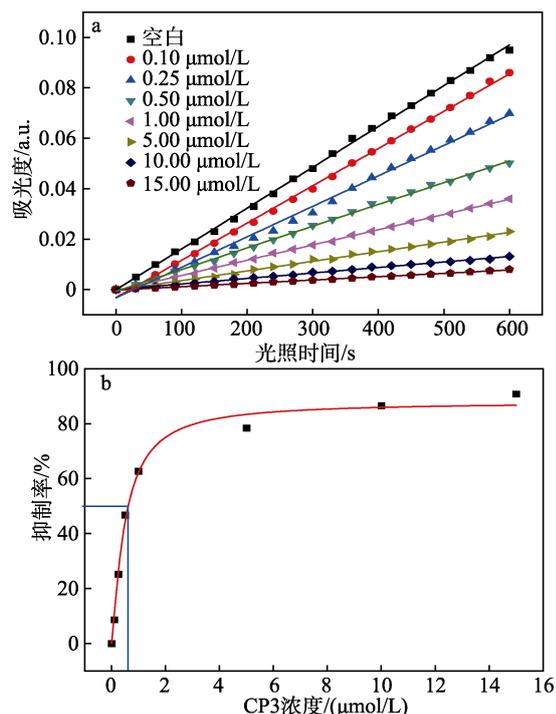


图 11 不同光照时间下不同浓度 CP3 溶液的吸光度 (a); 不同浓度 CP3 溶液对 $\cdot\text{O}_2^-$ 的抑制率 (b)

Fig. 11 Absorbance of CP3 solutions with different concentrations at different illumination times (a); Inhibition rate of $\cdot\text{O}_2^-$ by CP3 solutions with different concentrations (b)

如图 9b、10b、11b 所示, CP1~3 的 IC_{50} 分别为 0.21、0.26、0.62 $\mu\text{mol/L}$, 计算可得其 k_{cat} 分别为 1.30×10^7 、 1.05×10^7 、 $4.41 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。综上可知, CP1~3 均具有 SOD 活性, 且活性从大到小顺序为 CP1>CP2>CP3, 这与它们的结构分别为一维、二维和三维相反。CP1~3 的维度越低, SOD 活性越好, 这可能是由于低维度结构的空空间延展性低, $\cdot\text{O}_2^-$ 可以从多方位与之产生相互作用, 而高维度结构在空间中沿多方向延展, 通常形成致密结构或由客体分子占据的多孔结构, $\cdot\text{O}_2^-$ 需要克服阻力进入孔道中才能与之产生相互作用。值得注意的是, CP1 和 CP2 的 IC_{50} 与报道过的一些配合物清除 $\cdot\text{O}_2^-$ 的 IC_{50} 相似, 比如 $[\text{Zn}_2\text{L}_2]_n$ (0.234 $\mu\text{mol/L}$) [L^1 代表二(亚水杨基)-3-氧杂戊烷-1,5-二胺] [36], 并且优于很多配合物, 比如 $[\text{Cu}(\text{ino})(2\text{-bpy})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (1.14 $\mu\text{mol/L}$) (ino 代表异烟酸 *N*-氧化物; 2-bpy 代表 2,2'-联吡啶) [21]、 $\{[\text{Cu}(\text{ino})(\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (1.00 $\mu\text{mol/L}$) (phen 代表邻菲罗啉) [21]、 $[\text{Cu}(\text{ino})(\text{N}_3)(\text{DMF})] \cdot \text{NO}_3$ (0.95 $\mu\text{mol/L}$) (N_3 代表 2,2'-二吡啶胺; DMF 代表 *N,N*-二甲基甲酰胺) [21]、 $[\text{Cu}_2(\text{nno})_4(2\text{-bpy})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{CN}$ (0.77 $\mu\text{mol/L}$) (nno 代表烟酸 *N*-氧化物) [21]、 $[\text{Cu}(2\text{-A-6-MBT})_2(m\text{-NB})_2]$ (1.21 $\mu\text{mol/L}$) (2-A-6-MBT 代表 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑) [31]、 $[\text{Cu}(2\text{-ABT})_2(m\text{-NB})_2]$ (1.13 $\mu\text{mol/L}$) (*m*-NB 代表间硝基苯甲酸) [31]、

$[\text{Cu}(2\text{-ABT})_2(o\text{-NB})_2]$ (1.24 $\mu\text{mol/L}$) (2-ABT 代表 2-氨基苯并噻唑; *o*-NB 代表邻硝基苯甲酸) [31]、 $[\text{Zn}_2\text{L}_2]_n$ (0.576 $\mu\text{mol/L}$) [L_2 代表二(5-甲基水杨醛)-3-氧杂戊烷-1,5-二胺] [36]、 $[\text{CdEuL}(\text{bipy})(\text{NO}_3)_3]_n$ (17.3 $\mu\text{mol/L}$) [L 代表二(3-甲氧基亚水杨基)-3-氧杂戊烷-1,5-二胺; bipy 代表 4,4'-联吡啶] [37], 这表明 CP1 和 CP2 可以作为潜在的良好 SOD 模拟物。

3 结论

在相似的溶剂热条件下, 基于 HL1 配体和 HL2 配体构筑了 3 例 Cu(II) CPs。它们显示出多维度多样化结构。其中, CP1 为一维波浪形双链, CP2 为二维波浪形双层, CP3 为具有一维波浪形通道的三维微孔框架。CP1 和 CP3 的合成条件除了配体不同外完全一致, CP2 和 CP3 的合成条件除了有一种溶剂不同外完全一致, 而 CP1~3 表现出明显的结构差异, 这说明配体官能团的相对位置、配体的配位模式和溶剂体系在配合物的结构维度和多样性方面都具有重要的作用。CP1~3 能分别稳定到 202、228、250 $^\circ\text{C}$, 即热稳定性从小到大顺序为 CP1<CP2<CP3, 与其结构维度从一维、二维到三维保持一致, 说明 CP1~3 的维度越高, 热稳定性越好。3 例 Cu(II) CPs 均表现出一定的 SOD 活性, NBT 光还原法测试表明, CP1~3 的 IC_{50} 分别为 0.21、0.26、0.62 $\mu\text{mol/L}$, 即 SOD 活性从大到小顺序为 CP1>CP2>CP3, 与其结构维度从一维、二维到三维相反, 说明 CP1~3 的维度越低, SOD 活性越好。CP1 和 CP2 较低的 IC_{50} 表明其可以作为潜在的 SOD 模拟物。本文为 SOD 模拟物的构筑提供了参考。下一步可以进行配合物 SOD 模拟物的细胞毒性研究及其在细胞内的抗氧化研究。

参考文献:

- [1] SCHWEIKL H, GODULA M, PETZEL C, *et al.* Critical role of superoxide anions and hydroxyl radicals in HEMA-induced apoptosis[J]. Dental Materials, 2017, 33(1): 110-118.
- [2] DZHATDOEVA A A, PROSKURNINA E V, NESTEROVA A M, *et al.* Mitochondria as a source of superoxide anion radical in human platelets[J]. Biochemistry Moscow Supplement Series A, 2018, 12: 43-49.
- [3] WANG L, LU Z Y, ZHAO J, *et al.* Selective oxidative stress induces dual damage to telomeres and mitochondria in human T cells[J]. Aging Cell, 2021, 20(12): e13513.
- [4] CASE A J. On the origin of superoxide dismutase: An evolutionary perspective of superoxide-mediated redox signaling[J]. Antioxidants, 2017, 6(4): 82-102.
- [5] WILKES J G, ALEXANDER M S, CULLEN J J. Superoxide dismutases in pancreatic cancer[J]. Antioxidants, 2017, 6(3): 66-79.
- [6] MONDOLA P, DAMIANO S, SASSO A, *et al.* The Cu,Zn superoxide dismutase: Not only a dismutase enzyme[J]. Frontiers in Physiology, 2016, 7: 594.
- [7] LEWANDOWSKI Ł, KEPINSKA M, MILNEROWICZ H. The

- copper-zinc superoxide dismutase activity in selected diseases[J]. *European Journal of Clinical Investigation*, 2019, 49: e13036.
- [8] SASAKI T, ABE Y, TAKAYAMA M, *et al.* Association among extracellular superoxide dismutase genotype, plasma concentration, and comorbidity in the very old and centenarians[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 8539.
- [9] GRIESS B, TOM E, DOMANN F, *et al.* Extracellular superoxide dismutase and its role in cancer[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2017, 112: 464-479.
- [10] POLICAR C, BOUVET J, BERTRAND H C, *et al.* SOD mimics: From the tool box of the chemists to cellular studies[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2022, 67: 102109.
- [11] BORGSTAHL G E O, OBERLEY-DEEGAN R E. Superoxide dismutases (SODs) and SOD mimetics[J]. *Antioxidants*, 2018, 7(11): 156-158.
- [12] BONETTA R. Potential therapeutic applications of MnSODs and SOD-mimetics[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(20): 5032-5041.
- [13] RICHAUD A, MÉNDEZ F, BARBA-BEHRENS N, *et al.* Electrophilic modulation of the superoxide anion radical scavenging ability of copper(II) complexes with 4-methyl imidazole[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(12): 2394-2401.
- [14] OSHI R. Superoxide radical anion scavenging and dismutation by some Cu²⁺ and Mn²⁺ complexes: A pulse radiolysis study[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, 139: 74-82.
- [15] SINGH O, TYAGI N, OLMSTEAD M M, *et al.* The design of synthetic superoxide dismutase mimetics: Seven-coordinate water soluble manganese(II) and iron(II) complexes and their superoxide dismutase-like activity studies[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14186-14191.
- [16] WU T, HUANG S M, YANG H S, *et al.* Bimetal biomimetic engineering utilizing metal-organic frameworks for superoxide dismutase mimic[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(4): 751-757.
- [17] IBRAHIM M M, EL-KEMARY M A, AL-HARBI S A, *et al.* Synthesis and structural characterization of pyridine-based Mn(III), Fe(III), and Co(III) complexes as SOD mimics and BSA binding studies[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1228: 129706.
- [18] BAZARGANA M, MIRZAEIA M, AGHAMOHAMADIA M, *et al.* Supramolecular assembly of a 2D coordination polymer bearing pyridine-*N*-oxide-2,5-dicarboxylic acid and copper ion: X-ray crystallography and DFT calculations[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1202: 127243.
- [19] KANG Y F, LIU J Q, LIU B, *et al.* Series of Cd(II) and Pb(II) coordination polymers based on a multilinker (*R,S*)-2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate-1,1'-dioxide[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 5466-5476.
- [20] XIONG Y, FAN Y Z, YANG R, *et al.* Amide and *N*-oxide functionalization of T-shaped ligands for isoreticular MOFs with giant enhancements in CO₂ separation[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(93): 14631-14634.
- [21] XU L (徐历). Preparation properties of functional coordination polymers based on nitrogen oxide ligand and study on composite material[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2019.
- [22] SHELDRICK G M. SHELXS-97: Program for the refinement of crystal structures[M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [23] CHEN X M (陈小明), CAI J W (蔡继文). Principle and practice of single crystal structure analysis[M]. Second Edition. Beijing: Science Press (科学出版社), 2007.
- [24] ADDISON A W, RAO T N, REEDIJK J, *et al.* Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; The crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptane] copper(II) perchlorate[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1984, (7): 1349-1356.
- [25] ZHANG W Q, KANG Y F, GUO L L, *et al.* Synthesis, structure and fluorescent property of a novel 3D rod-packing microporous Zn(II) MOF based on a temperature-induced *in situ* ligand reaction[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(4): 1439-1442.
- [26] COWAN M G, OLGUÍN J, NARAYANASWAMY S, *et al.* Reversible switching of a cobalt complex by thermal, pressure, and electrochemical stimuli: Abrupt, complete, hysteretic spin crossover[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 2892-2894.
- [27] TIERNEY D L. Jahn-Taylor dynamics in a series of high-symmetry Co(II) chelates determine paramagnetic relaxation enhancements[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(45): 10959-10972.
- [28] HE C Y (贺春雨), YANG X Q (杨小青), ZHANG Y H (张雁红), *et al.* Synthesis, structure and properties of three copper complexes based on a bifunctional ligand 2,2':6',2''-terpyridine-4'-carboxylic acid[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2021, 37(12): 2267-2278.
- [29] WANG X T, LI R Y, LIU A G, *et al.* Syntheses, crystal structures, antibacterial activities of Cu(II) and Ni(II) complexes based on terpyridine polycarboxylic acid ligand[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1184: 503-511.
- [30] GAO E J, FENG Y H, SU J Q, *et al.* Synthesis, characterization, DNA binding, apoptosis and molecular docking of three Mn(II), Zn(II) and Cu(II) complexes with terpyridine-based carboxylic acid[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2017, 32(3): 4164.
- [31] LI C (李晨). Cu^{II}N₂O₂ multi-functional SOD mimics: Synthesis, activities *in vitro* and biological models, theoretical calculations[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2016.
- [32] QU J S (瞿隽申), ZHOU H (周红), PAN Z Q (潘志权). Synthesis, Characterization of two novel schiff base manganese(II) complex-chitosan composites and their SOD like activity[J]. *Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程)*, 2017, 34(7): 24-30.
- [33] PUCHOŇOVÁ M, ŠVOREC J, ŠVORC L', *et al.* SOD mimetic activity of salicylatocopper complexes[J]. *Chemical Papers*, 2016, 70: 75-81.
- [34] DIÓSZEGI R, BONCZIDAI-KELEMEN D, BÉNYEI A C, *et al.* Copper(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxamide ligands with high SOD activity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(4): 2319-2332.
- [35] HUANG X P, WANG H L, XU Q, *et al.* Synthesis, characterization and SOD activity of bisbenzimidazole-based copper(II) complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1254: 132334.
- [36] HAN X T, SHI X K, HUANG G Z, *et al.* Two zinc(II) coordination polymers based on aliphatic ether Schiff base: Synthesis, crystal structure, antioxidation and fluorescence[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(9): e4453.
- [37] DONG J P, LI R X, JIANG Y X, *et al.* A one-dimensional Cd-Eu coordination polymer with open-chain ether Schiff base ligand and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure, luminescence property, and antioxidation activities[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2021, 68(10): 1934-1941.