

咪唑桥连双核铜 SOD 模拟物的电子结构及催化活性的理论研究

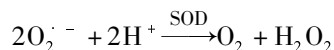
陆清霞, 谭宏伟, 陈光巨, 王 艳
(北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要 利用半经验 PM3 和密度泛函 B3LYP 方法研究了 β 环糊精咪唑桥连双核铜 SOD 模拟物 ($\{[\text{Cu}(\text{L}) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$)、模拟物的衍生物及模拟物与底物分子结合的复合物分子的电子结构, 运用自然键轨道(NBO)方法对该体系的电荷分布及成键特征进行了分析. 计算结果表明, 该模拟物中核心 Cu 离子与配体 H_2O 分子的结合较弱, 在进行超氧阴离子自由基催化反应中可被其它配体所取代. 胍基的存在使得超氧化物歧化酶中 Cu 所带的正电荷增多, 而有利于催化反应的进行. 与其它配位原子相比, 与两个五元环连接的 N 原子与 Cu 配位能力相对下降, 这也将有利于提高 Cu 离子与底物的结合能力. 由于自由基分子形式, 使得超氧化物歧化酶模拟物与反应底物 (O_2^-) 在酸性条件下结合后的络合物中五重态构型比相应的单重态构型更加稳定. 同时双核之间的咪唑桥环也对稳定该模拟物的构型起到了一定的作用.

关键词 MP3 和 DFT/B3LYP 方法; SOD 模拟物; 自然键轨道理论; 胍基

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)08-1635-06

超氧化物歧化酶(Superoxide Dismutase, 简称 SOD)是生物体内广泛存在的一种重要的金属酶, 其主要功能是催化体内超氧阴离子自由基 O_2^- 发生歧化反应:



使细胞免受 O_2^- 的氧化性损伤. 因此, 它在防御氧的毒性、抗辐射损伤、预防衰老以及防治肿瘤发生等方面均起到重要作用. 天然 SOD 相对分子质量大而不易透过细胞膜, 从而在应用上受到了一定限制. 因此, 人们对人工合成的分子质量相对较小的 SOD 模拟物进行了大量的研究, 已筛选出一些 SOD 活性较高的模拟物. 铜锌超氧化物歧化酶(Cu, Zn-SOD)是一类常见的超氧化物歧化酶. 通常这类分子以咪唑桥连接 Cu 与 Zn, 其催化活性中心在 Cu(II)部位上. 这种酶具体的催化机理是通过中心 Cu 离子的氧化还原活性快速有效地催化超氧化阴离子自由基 O_2^- [1,2]. 特别是, 只含金属 Cu 的超氧化物歧化酶也具有类似的催化机理. 自从 Lippard 等 [3] 研究了同核 Cu, Cu-SOD 活性中心的结构和功能以来, 至今人们已经合成出了很多双核及多核 Cu 的 SOD 模拟物, 并逐渐开展了对其催化性质的研究 [4~6].

已有有关研究合成出多种含 Cu 配合物的文献报道 [7~10], 其中有双核铜 SOD 模拟物 $\{[\text{Cu}(\text{L}) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$, 其晶体结构 [7] 如图 1 所示, 其中 L 是 4-(4'-异丁基)苯甲基-二乙基三胺, $\beta\text{-CD}$ 是 β 环糊精, im 是带一个负电荷的咪唑环. 在实验中已证实胍基(G)的引入将有助于提高化合物的催化活性 [9]. 因为用实验手段研究这些 SOD 模拟物在催化反应过程中所涉及的与反应底物结合后的复合物的性质受到一定的限制. 因此, 本文从

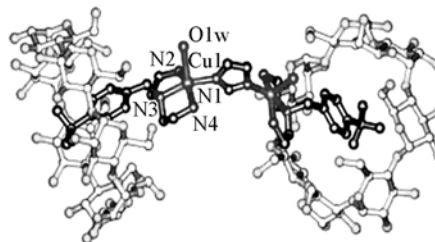


Fig. 1 Schematic diagram of crystal structure of $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$ cation

收稿日期: 2007-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673011, 20631020 和 207710017)和国家“九七三”计划(批准号: G2004CB719900)资助.

联系人简介: 陈光巨, 男, 教授, 主要从事理论与计算化学研究. E-mail: gjchen@bnu.edu.cn

王 艳, 女, 副教授, 主要从事理论与计算化学研究. E-mail: wangy@bnu.edu.cn

理论上研究了这些 SOD 模拟物及它们与反应底物结合的复合物的分子结构及电子性质,并进一步讨论了这类 SOD 模拟物对超氧阴离子自由基 O_2^- 的歧化活性以及胍基对催化反应活性的影响.

1 模型与计算方法

以 $\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$ 的晶体结构^[7] 为模型,对含氧化态铜 (Cu^{2+}) 与还原态铜 (Cu^+) 的两类分子,采用从头算和半经验方法计算了该模拟物、失去水分子后的化合物及环糊精上带胍基的模拟物的分子结构和电子性质.而对于氧化态铜的 SOD 模拟物与反应底物 (O_2^-) 在酸性条件下结合后的复合物,在考虑了不同的自旋多重度的基础上计算了它们的分子结构和电子性质.由于这些分子体系包含约 400 个原子,因此,本文采用 PM3 半经验方法对这些体系的分子结构进行了全优化的计算,然后采用密度泛函 DFT/B3LYP 方法对这些体系进行了的单点能量和自然键轨道(NBO)的计算.在 DFT 方法中,Cu 采用赝势 lanl2dz 基组,其余原子均采用 6-31G* 基组.由于 $\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$ 晶体结构中每个 Cu 的配位情况是完全相同的,计算时利用了分子的对称性质.所有计算均分别应用 Spartan'04^[11] 和 Gaussian 03^[12] 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 模拟物分子体系

由于所研究的超氧化物歧化酶模拟物的晶体结构中包含水分子,为了讨论中心 Cu 离子的化合价、配位分子和胍基对该酶化合物电子结构的影响,我们分别通过计算研究了具有晶体结构的化合物 $\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$,失去水分子后的化合物 $\{[Cu(L)(\beta-CD)]_2(im)\}^{1+/3+}$,以及含胍基化合物 $\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-GCD)]_2(im)\}^{3+/5+}$ 在 Cu 离子的氧化态和还原态下的分子结构和电子性质.表 1 列出了计算的键长参数(原子编号见图 1)及实验值.表 2 列出了活性中心的主要原子和咪唑环的自然布局分析(NPA)的电荷分布.对于以铜为氧化态的化合物体系,根据结合能公式

$$\Delta E = E(A) + E(B) - E(AB)$$

在考虑了基组重叠效应(BSSE)的基础上,计算得出一个 H_2O 分子与 Cu 配位时的结合能为 58.0 kJ/mol.这说明 H_2O 分子的嵌入可有效地稳定该模拟物,这与实验得到的模拟物晶体结构中含有水分子的结果一致^[7].

Table 1 Optimized geometry parameters of some SOD mimic complexes (nm)

Complex	Cu	Cu—N1	Cu—N2	Cu—N3	Cu—N4
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$ ^[7]	Oxidized state	0.1978	0.1951	0.2014	0.2011
$\{[Cu(L)(\beta-CD)]_2(im)\}^+$	Reduced state	0.1921	0.1921	0.3585	0.1920
$\{[Cu(L)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$	Oxidized state	0.1939	0.1918	0.1981	0.1903
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^+$	Reduced state	0.1922	0.1928	0.3429	0.1931
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$	Oxidized state	0.1963	0.1929	0.2030	0.1929
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-GCD)]_2(im)\}^{3+}$	Reduced state	0.1930	0.1923	0.3979	0.1922
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-GCD)]_2(im)\}^{5+}$	Oxidized state	0.1968	0.1931	0.2025	0.1932

Table 2 NPA charges of selected atoms and imidazole

Complex	Cu	Cu	O1w	N1	N2	N3	N4	Imidazole
$\{[Cu(L)(\beta-CD)]_2(im)\}^+$	Reduced state	0.81		-0.68	-0.98	-0.54	-0.98	-0.92
$\{[Cu(L)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$	Oxidized state	1.22		-0.69	-0.94	-0.56	-0.94	-0.65
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^+$	Reduced state	0.81	-0.97	-0.71	-0.97	-0.54	-0.97	-0.90
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$	Oxidized state	1.23	-1.00	-0.68	-0.94	-0.57	-0.94	-0.91
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-GCD)]_2(im)\}^{3+}$	Reduced state	0.78	-1.02	-0.72	-0.98	-0.53	-0.98	-0.90
$\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-GCD)]_2(im)\}^{5+}$	Oxidized state	1.29	-1.05	-0.69	-0.93	-0.57	-0.93	-0.72

从图 1 和表 1 可以看到,在与晶体结构组成相同的化合物 ($\{[Cu(L)(H_2O)(\beta-CD)]_2(im)\}^{3+}$) 中,计算得到的 Cu—N 配位键长与实验值基本吻合,表明所采用的优化方法基本可行.从这些化合物的氧化态型和还原态型体系的计算结果可看出,首先,无论是在氧化态和还原态化合物中,Cu—N3 键

长比 Cu 与其它配位 N 原子的键长都相应拉长. 其原因可归结为 N3 的配位方式与其它配位 N 原子不同, N3 与两个五元环相连接, 受到了较大的环张力, 使得 N3 与 Cu 的配位能力相应变弱, 且进一步促成了 Cu 离子与其它 4 个配位原子形成了近似四配位体的稳定结构. 其次, 在三种类型的化合物中, Cu—N3 键长随着 Cu 的化合价的变化而有规律的改变, 如在化合物 $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2 \cdot (\text{im})\}^{1+/3+}$ 中, 当 Cu 为氧化态时, Cu—N3 键长为 0.2030 nm, 且与相应的实验数据吻合; 当 Cu 为还原态时, Cu—N3 键长增大到 0.3429 nm, 这表明 Cu 与 N3 之间的相互作用变弱. 其原因可归结为还原态 Cu 中 *d* 轨道全充满, 即被 10 个电子占据, 此时的 *d* 轨道的成键能力减弱, 从而造成 Cu—N3 键长的增大. 从表 2 中 NPA 电荷数据可知:

(1) 化合物中氧化态的 Cu 离子的正电荷明显大于 Cu 为还原态的体系, 说明这种氧化态型化合物具有较大的氧化性, 更易氧化超氧化离子自由基而促进催化反应的发生.

(2) 在带有胍基的 $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{5+}$ 化合物中, 氧化态的 Cu 离子所带正电荷也比其相应的不带胍基的化合物中 Cu 离子的正电荷大, 说明胍基的引入将有利于促进催化反应的进行, 这一点已被实验结果所证实^[7,9].

(3) 无论是在氧化型还是在还原型的化合物中, N3 原子所带的负电荷明显小于其它配位的 N 原子, 即 N3 离子所带的负电荷比 N2 或 N4 离子平均约少 0.40, 比 N1 平均约少 0.14, 这也进一步证明 N3 与 Cu 离子的配位强度会相对下降.

(4) 从 N3 离子在两种氧化类型的化合物中的电荷分布十分相近可看出, 这些化合物中 N3 电荷分布对它与 Cu 离子的配位能力影响不大. 正如在结构特征的分析中所指出的, 它们的相互作用主要以轨道相互作用为主.

(5) 从 NPA 电荷分布可知, 咪唑环整体带有近一个电子的负电荷, 环上除了成键电子外还有 6 个离域的电子(符合 $4n+2$ 电子结构), 形成了离域共轭 π 键, 这对稳定该化合物的构型也起到了一定的作用.

从 NBO 方法计算的二级微扰相互作用能^[13-15]的分析中, 可以更清楚地看到 Cu 离子与周围配体 N 原子的配位性质. 表 3 列出了该三种化合物氧化型与还原型体系的相关的二级微扰相互作用能. 二级微扰相互作用能 $E_{(2)}$ 被用来描述分子内电子给体轨道与电子受体轨道间的相互作用, 即描述电子从电子给体轨道离域到电子受体轨道的趋势. 一般地, $E_{(2)}$ 越大, 电子从电子给体轨道离域到电子受体轨道的趋势越大. 从表 3 可以看出:

(1) 对于还原态型化合物, Cu 的 *d* 轨道已填满电子, 则配体 N 原子的孤对电子仅离域到 Cu 的 *s* 轨道上; 而对于氧化型化合物, 配体 N 原子的孤对电子不仅可离域到 Cu 的 *s* 轨道上, 而且部分电子也可离域到 Cu 的 *d* 轨道上, 由此反映了还原型与氧化型化合物的特征.

(2) 无论是氧化态型化合物还是还原态型化合物, N3 原子中的孤对电子离域到中心 Cu 的空轨道上的趋势比其它配位 N 原子的趋势要小, 即 N3 与 Cu 的配位能力相对较弱; 特别是在还原态的体系中, 这种减弱的趋势相当的明显, 这与以上讨论的结构特征是一致的, 即在还原态中 N3—Cu 的键长有较大的拉长.

Table 3 NBO second order interaction energies [$E_{(2)}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$] of some SOD mimics^a

Donor NBO	Acceptor NBO	$\{[\text{Cu}(\text{L})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$	$\{[\text{Cu}(\text{L})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$	$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$	$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$	$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{3+}$	$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{5+}$
LP1N1	LP*Cu(<i>s</i>)	139.29	195.60	212.34	210.58	207.82	198.49
LP1N2	LP*Cu(<i>s</i>)	215.52	296.65	182.67	246.10	212.25	231.58
LP1N3	LP*Cu(<i>s</i>)	0.71	178.87	1.34	161.80	0.00	154.43
LP1N4	LP*Cu(<i>s</i>)	221.17	297.36	195.73	242.46	200.16	64.03
LP1N1	LP*Cu(<i>d</i>)				65.35		43.39
LP1N2	LP*Cu(<i>d</i>)				66.32		79.91
LP1N3	LP*Cu(<i>d</i>)				67.70		50.54
LP1N4	LP*Cu(<i>d</i>)				65.14		84.68

a. LP*Cu(*s*) means the 4*s* orbital of Cu cation; LP*Cu(*d*) means the 3*d* orbital of Cu cation.

(3) 还原态型化合物中 N3 原子的孤对电子离域到中心 Cu 的空轨道的趋势比氧化态型化合物中 N3 原子的趋势也要小, 即还原态型化合物中的 N3 与 Cu 的配位能力相对较弱, 这也与其结构特征一致.

图 2 给出了化合物 $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{1+/3+}$ 中相应的 N3—Cu 和 N4—Cu 配位键的 NBO 轨道^[16,17], 其中(A)和(B)分别为还原态型化合物中的 N3—Cu 和 N4—Cu 的 NBO 轨道, (C)为相应氧化态型化合物中的 N3—Cu 的 NBO 轨道. 从图 2(A)和(B)也可看出, 在同一还原态型 N3 的孤对电子与 Cu 的 s 轨道的重叠小于 N4 的孤对电子与 Cu 的 s 轨道的重叠的, 这说明它们轨道间相互作用的差异. 而对比图 2(A)与(C)中 N3—Cu 的配位键可看出, 还原态型 N3 的孤对电子与 Cu 的 s 轨道的重叠小于氧化态型化合物的相应轨道的重叠, 即还原态化合物中的 N3—Cu 配位键弱于氧化态化合物的相应的配位键. 这些结论与前面(2)和(3)部分分析的结果一致, 同时也符合该化合物的结构特征.

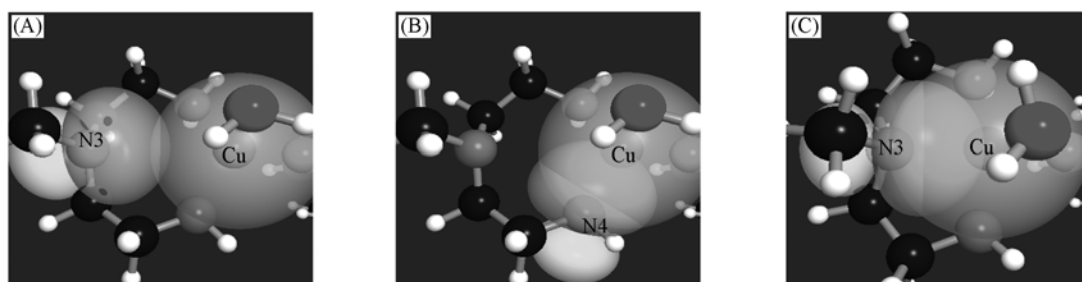


Fig. 2 Selected NBO orbitals of $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{+}$ and

$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$ complexes

(A) $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{+}$, $\text{LP}1\text{N}3 \rightarrow \text{LP}^* \text{Cu}(s)$;

(B) $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{+}$, $\text{LP}1\text{N}4 \rightarrow \text{LP}^* \text{Cu}(s)$;

(C) $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$, $\text{LP}1\text{N}3 \rightarrow \text{LP}^* \text{Cu}(s)$.

2.2 模拟物结合反应底物分子体系

依据催化反应机理, 涉及 SOD 与超氧化物自由基($\cdot\text{OOH}$)结合过程, 且该步骤是 SOD 催化 O_2^- 歧化反应的关键步骤. 因此, 我们通过计算研究了相关模拟物与 $\cdot\text{OOH}$ 结合的复合体系. 对于铜为氧化态的化合物体系, 在考虑 BSSE 校正后, 计算得出的超氧化物自由基($\cdot\text{OOH}$)与 Cu 配位的结合能为 94.6 kJ/mol. 由此可知, Cu 离子与底物 $\cdot\text{OOH}$ 自由基的结合强于与 H_2O 分子的结合. 因此, 可推测该模拟物在催化反应中, 超氧化离子自由基可取代 H_2O 分子而使催化反应得以进行.

Cu 的氧化态型模拟物与反应底物 $\cdot\text{OOH}$ 自由基的结合使该复合物分子的总自旋多重度可为 1 或 5, 即 Cu 原子和 $\cdot\text{OOH}$ 底物分别均为一个单自由基形式, 且该模拟物包含两个对称的 Cu 原子及可结合两个 $\cdot\text{OOH}$ 底物分子, 因此复合物分子的每一边均为双自由基形式, 因此其整个复合物分子的总自旋多重度只可能为 1 或 5. 因此, 我们通过计算考察了自旋多重度分别为 1 或 5 时, $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{OOH})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$ 复合物和 $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{OOH})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{5+}$ 复合物构型的能量, 结果表明无论是含有胍基的结构还是无胍基的结构, 均是五重态的复合物比单重态的复合物更加稳定. 这也说明五重自旋态复合物符合该模拟物中的氧化态 Cu 离子与底物自由基结合后的双自由基特征. 因此, 本节对所研究的复合物的性质的讨论均采用五重态的计算结果. 表 4 列出了各个化合物稳定结构的键长参数(其中配位 N 原子编号与图 1 相同, 配位 O 原子标记为 O2). 从表 4 中可以看出, 在与 $\cdot\text{OOH}$ 底物结合的复合物中, 由于 N3 与两个五元环相连接, Cu—N3 键长比其它配位的 Cu—N 键

Table 4 Optimized bond length parameters of two complexes(nm)

Complex	Cu—O2	Cu—N1	Cu—N2	Cu—N3	Cu—N4
$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{OOH})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$	0.1982	0.1963	0.1930	0.2021	0.1931
$\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{OOH})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{5+}$	0.1990	0.1962	0.1927	0.2021	0.1931

长稍长些,这与前面所讨论的 Cu 与 H₂O 配位的体系是一致的. 由于胍基距离活性中心位置较远,胍基对该复合物的催化活性中心(Cu)配位结构的影响不太明显.

表 5 列出了活性中心的主要原子和咪唑环的 NPA 电荷分布,表中的 H 是 ·OOH 上的 H 原子. 从表 5 中电荷数据可知,由于底物 ·OOH 的吸电子性较 H₂O 分子强,则胍基的存在对模拟物中心原子的电荷分布的影响相对变弱,因此,在两种复合物中,中心原子电荷分布基本一致. 例如, Cu 离子上分布的电荷在两种复合物中均为 1.27,接近于氧化态的电荷值,与 H₂O 分子配位体系的差别是胍基的引入没有影响 Cu 离子的电荷分布. 另外, N3 原子所带的负电荷明显比其它配位 N 原子少,由此可知, N3 与 Cu 原子配位能力的下降将有利于 Cu 离子结合底物分子而促进催化反应的进行;模拟物中咪唑环的整体带有将近一个电子的负电荷,因此,它对整个化合物的构型稳定起到了一定的作用. 这些结论均与 H₂O 参与配位的体系相一致.

Table 5 NPA charges of selected atoms and imidazole for two complexes

Complex	Cu	O2	N1	N2	N3	N4	Imidazole
{[Cu(L)(OOH)(β-CD)] ₂ (im)} ³⁺	1.27	-0.33	-0.68	-0.94	-0.57	-0.94	-0.68
{[Cu(L)(OOH)(β-GCD)] ₂ (im)} ⁵⁺	1.27	-0.33	-0.69	-0.94	-0.57	-0.94	-0.68

为了进一步讨论分子轨道在这些复合物中的作用情况,还分析了复合物的 NBO 二级微扰相互作用能. 表 6 列出了模拟物与 ·OOH 结合的复合物体系的 Cu 配位键的二级微扰相互作用能. 从表 6 可看出,由于两个体系均为氧化态型化合物,则配体 N 原子的孤对电子既可离域到 Cu 原子的 s 轨道上,又可离域到 d 轨道上. 对于所研究的两个体系, N3 原子的孤对电子离域到中心 Cu 的空轨道上的趋势比其它配位 N 原子的趋势小,说明 N3 与 Cu 原子的轨道相互作用相对较弱,因此,从轨道相互作用方面仍可说明 N3 与 Cu 原子的配位能力减弱. 另外,胍基的引入对模拟物中心原子的轨道相互作用的影响较小.

Table 6 NBO second order interaction energies [$E_{(2)}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$] of two complexes^a

{[Cu(L)(OOH)(β-CD)] ₂ (im)} ³⁺			{[Cu(L)(OOH)(β-GCD)] ₂ (im)} ⁵⁺		
Donor NBO	Acceptor NBO	$E_{(2)}$	Donor NBO	Acceptor NBO	$E_{(2)}$
LP1N1	LP* Cu(d)	53.35	LP1N1	LP* Cu(d)	52.43
LP1N2	LP* Cu(d)	77.40	LP1N2	LP* Cu(d)	81.38
LP1N3	LP* Cu(d)	60.04	LP1N3	LP* Cu(d)	57.36
LP1N4	LP* Cu(d)	77.70	LP1N4	LP* Cu(d)	79.37
LP1N1	LP* Cu(s)	204.72	LP1N1	LP* Cu(s)	204.01
LP1N2	LP* Cu(s)	227.53	LP1N2	LP* Cu(s)	238.40
LP1N3	LP* Cu(s)	154.56	LP1N3	LP* Cu(s)	154.18
LP1N4	LP* Cu(s)	237.19	LP1N4	LP* Cu(s)	225.68

a. LP* Cu(s) means the 4s orbital of Cu cation; LP* Cu(d) means the 3d orbital of Cu cation.

对中山大学毛宗万教授提供的晶体结构数据和有益的帮助表示衷心地感谢,同时也衷心感谢于建国老师和张绍文老师在计算方面提供的帮助.

参 考 文 献

- [1] Valentine J. S., Hart P. J. . Proc. Natl. Acad. Sci. USA[J], 2003, **100**(7): 3617—3622
- [2] Pelmenschikov V., Siegbahn P. E. M. . Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(9): 3311—3320
- [3] Kolks G., Frihart C. R., Lippard S. J., et al. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1976, **98**(18): 5720—5721
- [4] Mao Z. W., Chen M. Q., Tan X. S., et al. . Inorg. Chem. [J], 1995, **34**(11): 2889—2893
- [5] Zhu H. L., Hang Q. W., Zhao J., et al. . Transition Met. Chem. [J], 1999, **24**(2): 131—134
- [6] ZHOU Ruo-Yu(周若瑜), HAN Ying-Chun(韩迎春), JIANG Wei(蒋伟), et al. . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(2): 212—216
- [7] Fu H., Zhou Y. H., Chen W. L., et al. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(15): 4924—4925
- [8] Zhou Y. H., Fu H., Zhao W. X., et al. . Chem. Eur. J. [J], 2007, **13**(8): 2402—2409
- [9] Zhou Y. H., Fu H., Zhao W. X., et al. . Inorg. Chem. [J], 2007, **46**(3): 734—739

- [10] AN Yan(安燕), JI Liang-Nian(计亮年), MAO Zong-Wan(毛宗万), *et al.*. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2006, **22**(8): 1387—1391
- [11] Deppmeier B. J., Driessen A. J., Hehre T. S., *et al.*. Spartan'04, V1.0.0[CP], Irvine CA: Wavefunction Inc., 2003
- [12] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.*. Gaussian 03, Revision B.04[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [13] Reed A. E., Weinhold F. J. Chem. Phys. [J], 1985, **83**(4): 1736—1740
- [14] Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F. J. Chem. Phys. [J], 1985, **83**(2): 735—746
- [15] Reed A. E., Weinhold F. J. Chem. Phys. [J], 1983, **78**(6 Pt. 2): 4066—4073
- [16] Wendt M., Weinhold F., Glendening E. D., *et al.*. NBO View 1.1[CP], Madison WI: University of Wisconsin, 2001
- [17] Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. J. Chem. Rev. [J], 1988, **88**(6): 899—926

Theoretical Studies on Electronic Structures and Catalytic Activities of Superoxide Dismutase Mimetics of Imidazolate-bridged Dinuclear Cu(II) Complexes

LU Qing-Xia, TAN Hong-Wei, CHEN Guang-Ju*, WANG Yan*
(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract Electronic properties of superoxide dismutase (SOD) mimetics, the water-insoluble imidazolate-bridged dinuclear Cu(II) complex, $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$, where L is 4-(4'-*tert*-butyl)benzyl-diethylenetriamine, $\beta\text{-CD}$ is β -cyclodextrin and im is imidazolate, and its guanidinium-containing derivatives were studied with semi-empirical PM3 and *ab initio* DFT/B3LYP methods. The analysis of charge distribution and bond characters for all studied systems were performed by using the Natural Bond Orbital (NBO) theory. The present calculated results show that the combination of the central Cu ion in the complex with water molecule is weak. It is possibly occurred that the water molecule is substituted by the superoxide radical anion in the catalytic reaction. β -Cyclodextrin linked to the guanidine causes more positive charge localizing at the central Cu cation of $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{3+}$, which is favorable to catalyze the dismutation reaction. The combination of Cu ion in the complexes with the ligand N atom linked to two pentagons is much weaker than other ligands N atoms around the central Cu ion of these complexes. The structures of spin quintuplet state of $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{OOH})(\beta\text{-CD})]_2(\text{im})\}^{3+}$ and $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{OOH})(\beta\text{-GCD})]_2(\text{im})\}^{5+}$ are more stable than those of spin singlet states of these complexes. Additionally, the imidazolate-bridge localized at the middle of two central Cu ions in these complexes is helpful to stabilize these mimetic complexes.

Keywords MP3 and DFT/B3LYP method; SOD mimetics; NBO theory; Guanidine

(Ed.: Y, I)