

若干锰(II)配合物的合成及其清除活性氧效能的研究

梅光泉^{*1,3} 田亚平² 方允中⁴ 罗勤慧¹⁽¹⁾ 南京大学配位化学研究所, 南京 210093)⁽²⁾ 解放军总医院生化科, 北京 100850)⁽³⁾ 江西宜春学院化学系, 宜春 336000)⁽⁴⁾ 放射医学研究所, 北京 100850)

合成了三种锰(II)配合物, 通过多种物理方法进行了表征, 推断了它们的结构式。用核黄素光照法测定了它们的超氧化物歧化酶活性, 并对其清除多形核白细胞(PMNL)呼吸爆发产生的活性氧及黄嘌呤与黄嘌呤氧化酶体系产生的 $\cdot O_2^-$ 及 $H_2O_2-Fe^{2+}$ 产生的 $\cdot OH$ 的效能进行了研究, 结果表明能降低活性氧导致的鲁米诺化学发光值; 降低 $\cdot O_2^-$ 与DMPO加合物的ESR波谱信号, 减少 $\cdot O_2^-$ 损伤膜提取物产生的脂类过氧化物产量; 对 $\cdot OH$ 与DMPO加合物的ESR波谱无影响, 说明这三种配合物确具有SOD样活性。

关键词: 锰配合物 大环 活性氧 超氧化物歧化酶 活性
分类号: O641.4 O614.7+11

超氧化物歧化酶(SOD)是一类金属酶, 具有清除超氧阴离子自由基($\cdot O_2^-$), 防治多种与 $\cdot O_2^-$ 损伤有关疾病的能力^[1]。但由于其分子量大, 不易透过细胞膜, 使理论研究和临床应用受到很大限制。近年来, 众多SOD模拟物被化学工作者开发研究^[2]。锰离子是SOD酶类之一的含锰SOD(Mn-SOD)酶蛋白的必需金属辅基, 是构成酶活性所必需, 由于锰对生物体无明显毒性作用, 因此模拟Mn-SOD的临床应用更加受到一些学者的重视。我们合成了三种锰(II)大环配合物, 用核黄素光照法初步证明了大环锰(II)配合物在化学反应体系中具有一定消除 $\cdot O_2^-$ 的作用, 并对其清除活性氧的能力作进一步研究, 以探讨锰(II)配合物作为SOD模拟物的可能性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

见文献^[3]。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $Mn_2L_1(SCN)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O(1)$

2, 6-二乙酰基吡啶与3-氧杂-1, 5-戊二胺在甲醇-乙腈(1:1)混合溶剂中缩合, 以 $Pb(SCN)_2$ 为

模板, 得到含 Pb^{2+} 的黄色大环配合物 $Pb_2L_1(SCN)_4$ 。将0.2220g($2.0 \times 10^{-4} mol$) $Pb_2L_1(SCN)_4$ 研细, 加入100mL乙腈使其溶解, 在60~62℃滴加0.2743g($6.0 \times 10^{-4} mol$) $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 的15mL乙腈溶液, 反应2h, 趁热过滤, 除去 $Pb(SCN)_2$ 沉淀, 浓缩, 洗涤, 真空干燥后得到淡黄色粉末0.0774g, 产率为43%。元素分析(%) $C_{28}H_{36}N_8Cl_2O_{11}S_2Mn_2$ 计算值: C 37.14, H 4.01, N 12.37, Mn 12.14; 实测值 C 37.39, H 3.88, N 11.76, Mn 12.74, $\lambda_{max}(CH_3CN)$: 315nm, ν_{max} : 3438[O-H(H_2O)], 2924, 2868[C-H(-CH₃)], 2104, 2070(SCN^-), 1636(C=N), 1595~1389(Py), 1089, 625(ClO_4^-) cm^{-1} 。 $A_m(DMF, 288K)$: $133S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ 。 $\mu_{eff}(281K)$: $5.57 \times 10^{-23} A \cdot m^2$ 。

1.2.2 $[MnL_2(H_2O)_2]Cl_2(2)$ 的合成

溶0.4026g(0.002 mol) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 于20mL甲醇中, 加入0.3414g(0.002mol) 2, 6-二乙酰基吡啶, 在搅拌下滴加10mL 0.2318g(0.002mol) 二乙烯三胺甲醇溶液, 溶液由无色立即变成棕红色, 微热回流(水浴)2h, 趁热过滤得血红色溶液, 旋转蒸馏近干, 得紫红色胶状物。用20mL无水乙醇重结晶2次, 得0.48g红色晶体, 产率为52%。元素分析(%)

收稿日期: 2001-08-22。收修改稿日期: 2001-11-02。

* 通讯联系人。现在江西宜春学院化学系。E-mail: yc_mgq@163.com

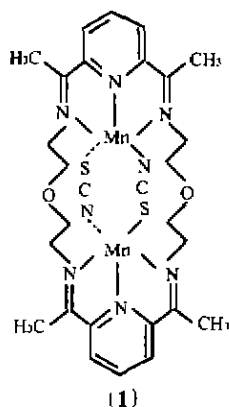
第一作者: 梅光泉, 男, 36岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 生物无机化学。

$C_{13}H_{22}N_4Cl_{12}O_2Mn$ 计算值: C 39.71, H 5.64, N 14.25, Mn 13.97; 实测值: C 39.30, H 5.78, N 14.85, Mn 13.78. λ_{max} (DMF): 278, 368 nm. ν_{max} : 3420 [O-H(H₂O)], 3350, 3290 (N-H), 2917, 2862 [C-H (-CH₃)], 1652 (C=N), 1588 ~ 1377 (Py), 720, 655, 466 (H₂O) cm^{-1} . A_m (DMF, 288K): 152S · $cm^2 \cdot mol^{-1}$. μ_{eff} (281K): $5.44 \times 10^{-23} A \cdot m^2$.

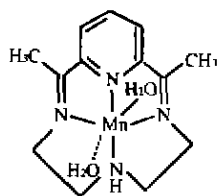
1.2.3 [MnL₃](ClO₄)₂(3)的合成

以 Ba(ClO₄)₂ 为模板得到开环配合物 BaL₃(ClO₄)₂, 然后称取 0.4857g ($7.5 \times 10^{-4} mol$) BaL₃(ClO₄)₂ 溶于 80mL 无水甲醇中, 滴加 0.2778g ($7.7 \times 10^{-4} mol$) Mn(ClO₄)₂ · 6H₂O 的 10mL 甲醇溶液, 颜色逐渐加深成棕黑色, 在 40℃ 反应 1h, 趁热过滤, 减压蒸馏至 20mL, 过滤, 经乙醇洗涤并干燥, 得到 0.3883g 棕色粉末, 产率为 67%. 元素分析 (%) $C_{13}H_{22}N_4Cl_{12}O_{10}Mn$ 计算值: C 32.00, H 4.44, N 12.45, Mn 9.78; 实测值: C 32.51, H 3.97, N 12.11, Mn 9.84. λ_{max} (DMF): 270nm. ν_{max} : 3330, 3275 [N-H (NH₂)], 1644 (C=N), 1588 ~ 1377 (Py) cm^{-1} . A_m (DMF, 288K): 137S · $cm^2 \cdot mol^{-1}$. μ_{eff} (284K): $5.42 \times 10^{-23} A \cdot m^2$.

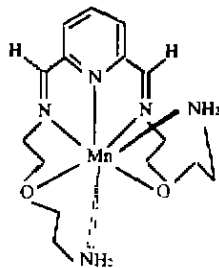
1.3 活性测定方法



(1)



(2)



(3)

图 1 锰配合物的结构

Fig. 1 Structures of Mn complexes: (1) $[Mn_2L_3(SCN)_2]^{2+}$, (2) $[MnL_2]^{2+}$, (3) $[MnL_1]^{2+}$

见文献^[2].

1.4 多形核白细胞(PMNL)活性氧产生体系

按文献^[3a]分离纯化 PMNL 细胞, 反应体系中 PMNL 10^6 个, 鲁米诺 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$, Mn(II)配合物 $0.1 \sim 0.3 mmol \cdot L^{-1}$, 佛波醇肉豆蔻酸酯 - 酯酸酯 (PMA) $35 ng \cdot mL^{-1}$, 反应体系用牛血清白蛋白溶液 ($50 mmol \cdot L^{-1}$, PH7.4) 补充至 1.0mL, 混匀, 置 WDD-I 发光测试仪上定时测定, 记录发光反应曲线。

1.5 $O_2^{\cdot -}$ 产生体系及 ESR 测试条件

次黄嘌呤 $0.43 mmol \cdot L^{-1}$, 黄嘌呤氧化酶 $0.07 u \cdot mL^{-1}$, DTPA $0.1 mmol \cdot L^{-1}$, DMPO $80 mmol \cdot L^{-1}$, 反应体积 $50 \mu L$, 待测模拟物 $0.1 \sim 0.4 mmol \cdot L^{-1}$. 测试条件: 高频调制 25kHz, 调制幅度 1G, 时间常数 10.24ms, 扫描时间 41.94s, 中心磁场 3470G, 功率 10mW, 扫宽 100G, 1 分钟开始测试。

1.6 $\cdot OH$ 的产生体系及 ESR 测试条件

H_2O_2 $0.3 mmol \cdot L^{-1}$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $0.2 mmol \cdot L^{-1}$, DMPO $80 mmol \cdot L^{-1}$, EDTA $5.0 mmol \cdot L^{-1}$, 待测模拟物 $0.1 mmol \cdot L^{-1}$, 反应体积 $50 \mu L$, 反应开始后 50 秒开始测试, 仪器条件同 $O_2^{\cdot -}$ 的测试条件。

1.7 膜损伤防护实验

按文献^[3b]制备红细胞膜, 取膜悬液 2mL, $1.0 mmol \cdot L^{-1}$ 黄嘌呤为 0.5mL, $0.4 u \cdot mL^{-1}$ 黄嘌呤氧化酶为 0.4mL, $1.0 mmol \cdot L^{-1}$ 模拟物 $100 \sim 400 \mu L$, 用生理盐水补充体积至 4.0mL, 37 ~ 40℃ 分钟保温, 然后加入 TBA 显色液 (0.67%) 1.0mL, 置沸水浴中 30 分钟, 取出冷却后离心约 15 分钟, 取上层清液于 532nm 比色测定。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及表征

在 DMF 中的电导值表明, 配合物均为 2:1 型。室温时磁矩测定结果表明 (按单个锰计算), Mn(II) 处于 d^5 高自旋态, 配合物 (1) 的实测室温磁矩 $5.57 \times 10^{-23} A \cdot m^2$ 比高自旋双锰的纯自旋值 ($7.76 \times 10^{-23} A \cdot m^2$) 要低, 这暗示在双核单元中顺磁离子间有弱反铁磁自旋交换作用^[4a]。从 (3) 的红外光谱可见, $3300 cm^{-1}$ 附近 -NH₂ 基峰尚在, 且 $1645 cm^{-1}$ 处出现 C=N 的振动峰, 说明配体发生了 1:2 缩合, 成为开

环配合物,对照我们报道的20元环双铜配合物的IR谱数据^[4b, 4c],可证明2,6-二乙酰基吡啶已与3-氧杂戊烷1,5-二胺缩合成大环,并与Mn(II)配位得到所需的产物(1),而从IR谱数据并结合元素分析结果也证明配合物(3)已缩合成大环配合物。关于含SCN⁻的大环配合物的红外光谱已有综述^[5]。当非对称伸缩振动 $\nu_{\text{asym}}(\text{NCS}) < 2000\text{cm}^{-1}$,为单氮端成桥(>NCS),且 $\nu_{\text{sym}} \geq 2100\text{cm}^{-1}$ 时为1,3-NCS-成桥。配合物(1)的振动频率在 2104cm^{-1} ,故应归属为两个1,3-NCS-成桥^[6]。在配合物(2)中, 3420cm^{-1} 宽峰归属于配合物中存在的水分子,在低波数720、655、466 cm^{-1} 处的吸收表明H₂O参与了弱配位作用^[7],因此轴向可能和两分子弱配位水形成近似八面体构型。电导结果表明Cl⁻不参与配位,这从红外光谱上540、440 cm^{-1} 处没有吸收峰也可得到证实^[8]。在配合物(3)中Mn(II)与开环上三个亚甲胺的氮原子配位外,有趣的是,自由配体3-氧杂-1,5-戊二胺 $\gamma_{\text{C-O-C}}$ 吸收峰1120 cm^{-1} 在形成配合物后向低频方向位移至1086 cm^{-1} 处,这说明Mn(II)与配体中醚氧原子发生了配位作用^[7]。因此Mn(II)与三个亚甲胺的N原子及二个醚O原子配位组成了一个平面,轴向与两个醚胺N原子配位,形成7配位的五角双锥空间构型,这类结构已在许多相类似的配合物中得到证实^[9,10]。

2.2 配合物的SOD活性

结果见表1。由表1可见,不论用氯化NBT还是硝基NBT测定,二法所得的活性顺序一致,表明数据可信。以上锰配合物的活性与我们已报道的大环双核配合物^[2]的活性相比,显然前者的活性小。这与Cu, Zn-SOD的活性大于Mn-SOD一致。在3个新的锰配合物中,配合物(3)不溶于水,未能测到活性数据, $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 的活性最高。结构分析表明,4个N原子组成平面,2个水分子位于轴向,估计在歧化 $\cdot\text{O}_2^-$ 过程 $\cdot\text{O}_2^-$ 中容易取代轴向弱配位的水分子,然后再与Mn(II)进行了电子授受。因此不论从进攻的难易程度或与Mn-SOD的结构相似程度来看,

表1 配合物的SOD活性数据

Table 1 SOD Activities of Complexes

complex	$C_M/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of inhibition ratio 50%	
	chlorinated NBT	nitro-NBT
$[\text{Mn}_2\text{L}_1(\text{SCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	121.06	77.09
$[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	92.90	59.57
$[\text{MnL}_2](\text{ClO}_4)_2$	insoluble	insoluble

配合物(2)的构型更为有利,故有最高的活性。配合物(1)虽为双核,但活性不及(1)和(3),这又与Cu, Zn-SOD模拟物的情况有所不同^[2]。

2.3 PMNL活细胞反应体系中活性氧的清除

PMNL活细胞受PMA刺激后,可产生大量活性氧,包括 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 等,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 是起始因子,可经一系列酶促或非酶促反应引发其它活性氧的产生。这些活性氧具很强反应性,易与其它化合物产生化学反应。如在反应体系中加入发光剂鲁米诺,由于活性氧的氧化作用可导致鲁米诺产生化学发光,此光的强弱反映着活性氧的多少,加入Mn-SOD模拟物后活性氧将减少,使发光减弱。利用此原理,我们观察了模拟物对该反应体系发光的影响,按文献^[11]方法测得抑制率。表2列出了三种模拟物在三个浓度时峰值发光的抑制率,图2列出配合物 $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 在不同浓度时对发光曲线的影响。以上结果可知,所合成的模拟物在PMNL活细胞反应体系中,具有清除活性氧的效能,且随浓度增加,抑制率增加,表现为发光强度的降低。

表2 模拟物对发光峰值的抑制率

Table 2 Inhibition Ratio of Mimics on Luminosity

complex	formula	0.1mmol	0.2mmol	0.3mmol
		$\cdot\text{L}^{-1}$	$\cdot\text{L}^{-1}$	$\cdot\text{L}^{-1}$
1	$[\text{Mn}_2\text{L}_1(\text{SCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	8.5	9.4
2	$[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	8.0	20.5	23.7
3	$[\text{MnL}_2](\text{ClO}_4)_2$	0	9.4	19.2

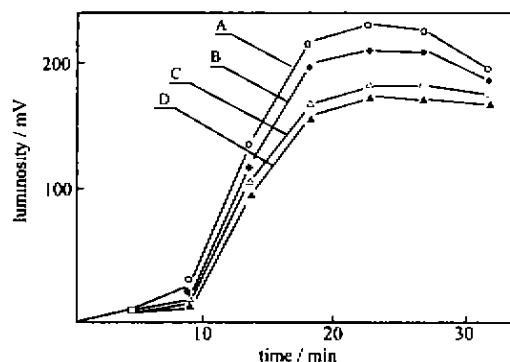


图2 $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 对发光曲线的抑制效能

Fig. 2 Inhibitory efficacy of $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ on luminescent curves

A: contrast test, B: $0.1\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,
C: $0.2\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, D: $0.4\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4 黄嘌呤-黄嘌呤氧化酶体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除

黄嘌呤被黄嘌呤氧化酶氧化可产生 $\cdot\text{O}_2^-$,它与自由基捕获剂DMPO形成加合物^[5],其作为一较稳定自由基可被ESR波谱仪测得典型DMPO-OOH波

表 3 模拟物对 $\cdot O_2^-$ 造成膜损伤的防护Table 3 Preservation of Mimics on Membrane Damaged by $\cdot O_2^-$

complex	formula	contrast	0.1mmol $\cdot L^{-1}$	0.2mmol $\cdot L^{-1}$	0.4mmol $\cdot L^{-1}$
1	$[Mn_2L_1(SCN)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	287.5 $\pm$ 8.8	271.2 $\pm$ 9.2	269.5 $\pm$ 7.8	268.0 $\pm$ 5.9
2	$[MnL_2(H_2O)_2]Cl_2$	287.5 $\pm$ 8.8	277.4 $\pm$ 7.7	253.5 $\pm$ 7.2	237.3 $\pm$ 8.2
3	$[MnL_3](ClO_4)_2$	287.5 $\pm$ 8.8	254.1 $\pm$ 3.5	241.3 $\pm$ 5.7	207.1 $\pm$ 4.5

Note: The data in table 3 equal absorption value $\times 1000$ 图 3 a, b, c 对应于 1, 2, 3 号模拟物对 DMPO-OOH ESR 波谱的影响, 波谱从上至下分别为对照, 0.1, 0.2, 0.4mmol $\cdot L^{-1}$ 模拟物

Fig. 3 Effect of mimics on ESR spectra of DMPO-OOH a, complex(1); b, complex(2); c, complex(3)

For any complex, four ESR spectra curves from up to down represent 0, 0.1, 0.2, 0.4mmol $\cdot L^{-1}$, respectively

谱 ($A_N = 14.3G$, $A_H^B = 11.7G$, $A_H^T = 1.25G$), 当该体系中加入模拟物后, 波谱信号减弱, 且随浓度增加逐步降至测不到波谱信号 (图 3 a, b, c), 这说明锰(III)模型物在此反应体系中能清除产生的 $\cdot O_2^-$, 使其不能与 DMPO 形成加合物, 具有对 $\cdot O_2^-$ 的清除能力。

3 H_2O_2 - Fe^{2+} 体系中 $\cdot OH$ 的清除研究

H_2O_2 在铁离子存在下发生 Fenton 反应, 产生 $\cdot OH$, 它与 DMPO 形成 DMPO-OH 加合物^[5], 在 ESR 波谱仪上显典型波谱 ($A_N = A_H = 14.4G$), 图 4 结果表明这三种模拟物加入反应体系中, 不影响 DMPO-OH 波谱信号, 即对 $\cdot OH$ 无清除作用。这与 SOD 的活性相似, 后者仅特异地清除 $\cdot O_2^-$, 而对 $\cdot OH$ 无直接作用。

4 防止 $\cdot O_2^-$ 对膜损伤作用的研究

红细胞含有丰富的不饱和脂肪酸, 易被自由基或活性氧氧化, 产生脂类过氧化物, 经过测定膜提取物受 $\cdot O_2^-$ 的损伤程度可推测模拟物对细胞膜的保护作用 (如表 3 数据), 结果表明, 模拟物可降低脂类

过氧化物的产生量, 说明其在一定程度上防止 $\cdot O_2^-$ 对红细胞膜的损伤作用。

综上所述, 三种大环锰(III)配合物均具有不同程度清除 $\cdot O_2^-$ 的效能, 其活性以 $[MnL_3](ClO_4)_2$ 较高, $[MnL_2(H_2O)_2]Cl_2$ 次之, $[Mn_2L_1(SCN)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ 最低。三种配合物对 $\cdot OH$ 均无作用, 这与天然 SOD 的作用相似, 因此, 这三种锰(III)配合物确具有 SOD 样活性。

参 考 文 献

- [1] LUO Qin-Hui (罗勤慧) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, 1997, 18, 1012.
- [2] (a) SHEN Meng-Chang (沈孟长), CHEN Xiao-Qing (陈晓青), LUO Qin-Hui (罗勤慧) *Shengwu Huaxue Yu Shengwu Wuli Jinzhan (Progress in Biochem. Biophys)*, 1987, 14, 39; (b) MEI Guang-Quan (梅光泉), WANG Ru-Yun (王庐云), LUO Qin-Hui (罗勤慧) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, 1993, 14, 317; (c) LU Qin (陆勤), LUO Qin-Hui (罗勤慧), MEI Guang-Quan (梅光泉) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, 1993, 51, 1082.
- [3] (a) Markert M., Andrews P. C., Bibior B. M. *Methods in Enzymology*, 1984, 105, 358; (b) TIAN Y. P., Fang Y. Z., LUO Q. H. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1993, 191, 646.
- [4] (a) LIAO Dai-Zheng (廖代正), SHI Juan (石娟), JIANG Zong-Hui (姜宗慧) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*

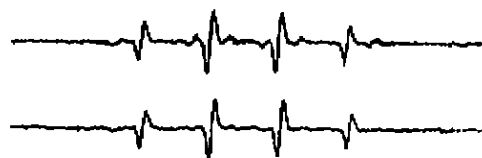


图 4 模拟物对 DMPO-OH 波谱信号的影响

Fig. 4 Effect of mimics on signal of DMPO-OH

- (*Chem. J. Chinese Universities*), **1993**, **14**, 1337;
 (b) LUO Qin-Hui(罗勤慧), SHEN Meng-Chang(沈孟长),
 PENG Qing-Yun(彭庆云) *Gaodeng Xuexiao Huaxue
 Xuebao*(*Chem. J. Chinese Universities*), **1989**, **10**, 335;
 (c) LUO Qin-Hui(罗勤慧), SHEN Meng-chang(沈孟长),
 PENG Qing-Yun(彭庆云) *Huaxue Xuebao*(*Acta
 Chimica Sinica*), **1990**, **48**, 1164.
 [5] Harding C. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**,
 2521.
 [6] Nelson J. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 1001.
 [7] Nakagawa I., Shimanouchi T. *Spectrochim. Acta*, **1964**, **20**,
 429.
 [8] Drew M. G. B. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**,
 438.
 [9] Nelson S. M., Knox V. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,
1983, 2525.
 [10] Drew M. G. B. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**,
 1685.
 [11] MAO Zong-Wan(毛宗万), HANG Qing-Wei(杭庆伟),
 TANG Wen-Xia(唐雯霞) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J.
 Inorg. Chem.*), **1995**, **11**, 262.

A Study on Synthesis of Some Manganese(III) Complexes and their Activity for Scavenging Superoxide Free Radical

MEI Guang-Quan^{*1,3} TIAN Ya-Ping² FANG Yun-Zhong⁴ LUO Qin-Hui¹

(¹ Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Department of Biochemistry, Great Wall Hospital, Beijing 100850)

(³ Department of Chemistry, Yichun College, Yichun 336000)

(⁴ Institute of Radiation Medicine, Beijing 100850)

Three manganese(III) complexes have been synthesized and characterized. Their superoxide dismutase(SOD) activity was measured by riboflavin-illumination. Their effectiveness for scavenging reactive oxygen species produced by PMA-stimulated PMNL, $\cdot O_2^-$ produced by xanthine-xanthine oxidase and $\cdot OH$ produced by $H_2O_2-Fe^{2+}$ were studied. The results show that the complexes are able to lower chemiluminescence of luminol resulted from reactive oxygen, ESR signal of $\cdot O_2^-$ -DMPO adduct and yield of lipid peroxides but have no influence on ESR signal of $\cdot OH$ -DMPO adduct. The results show that all these three complexes have some SOD activity.

Keywords: manganese(III) complex macrocycle reactive oxygen species superoxide dismutase activity