

植酸与金属离子络合的研究

冯 屏,冯小兵,徐玉佩

(华东理工大学生物工程学院, 200237上海市)

摘要:植酸络合金属离子可用于抑制酶促褐变和非酶褐变的发生,因而在食品工业表现出潜在的应用前景。应用量子化学 EHT方法研究了植酸对钙、镁、铜、钴、镍金属离子的络合性能。络合结构分析表明,植酸与金属离子形成络合物的稳定性和配体分子轨道与金属轨道耦合程度有关;植酸对金属离子络合能力来自于其分子中磷酸基团的富电子性。

关键词:植酸;金属离子;EHT方法;络合性能

植酸是自然界广泛存在的一种天然化合物,通常与钙、镁、钾等金属离子复成盐存在于植物种子中,特别在谷物、油料和豆类中含量丰富,是粮油工业综合利用中的一种高附加值产品之一。植酸结构中的 6 个磷酸基具有很强的金属离子络合作用,这一特性已应用于化工、制酒、食品等领域^[1,2]。研究利用植酸络合有催化作用的金属离子以抑制酶促褐变和非酶褐变的发生,如用作植物油的抗氧化剂,果蔬、水产品防腐保鲜剂,果蔬汁护色剂,啤酒品质改良剂,水质软化剂和豆制品增味剂等^[2,3]。植酸对金属离子络合性能的研究,已有文献报道^[4,5],但从理论上建立一种方法,预测植酸络合金属离子的能力,尚未见报道。本文应用量子化学 EHT方法从理论上研究了植酸对钙、镁、铜、钴、镍金属离子的络合性能,考察了络合结构形成的本质及其变化规律,为预测植酸在食品安全、医疗和环境保护等领域的应用提供理论依据。

1 理论方法及其模型选择

本研究用 Hoffman 的 EHT量子化学计算方法^[6]。该方法是由 Hoffman在 1963年从 HMO理论发展而来的,并使其应用于非平面体系。在近年来的应用中,EHT处理结果的可靠性得到不断的完善。EHT方法简易可靠,被广泛用于计算有机、无机化合物(包括过渡金属)的电子结构、络合性能、吸附和催化特性^[7]。

根据 EHT方法,体系久期方程的矩阵形式为:

$(H - ES) \cdot C = 0$,其中哈密顿矩阵元:

$$H_{ii} = -I$$

$$H_{ij} = 0.5K S_{ij} (H_i + H_j) (i \neq j),$$

矩阵中参数 I 是第 i 个轨道的电离势,按照由 Henk^[8]修正的 Hoffman^[6]方法由实验给出。 S_{ij} 是第 i 个轨道和第 j 个轨道间的重叠积分, K 是轨道 i, j 的相互作用常数,即 Wolfsberg - Helmholtz因子,是 EHT方法中的一个可调的经验参数,其值一般介于 1 ~ 3 之间, K 值根据 Hoffmann的工作选取 1.75^[9]。 C 是计算中分子轨道采用原子轨道线性组合 LCAO法的系数。

$$\psi_i = \sum_j C_{ji} X_j$$

计算中的轨道采用 Slater函数形式。并且引入双 h 参数法的 d 轨道,其形式如下:

$$X_i = A_1 \psi_1 + A_2 \psi_2$$

其中 ψ_i 为 Slater轨道。这样 EHT方法就适用于研究过渡金属离子的络合性能了。

铜、钴、镍的轨道参数根据文献^[10]可知,其轨道参数如表 1。对采用单 h 的 Slater函数原子参数,引用文献^[11]给出。

表 1 铜、钴、镍的轨道参数

元素	EXPS	EXPP	EXP ₁	EXP ₂	C ₁	C ₂
Cu	1.950	1.200	5.95	2.10	0.5800	0.6200
Ni	1.825	1.125	5.75	2.00	0.5683	0.6292
Co	1.700	1.050	5.55	1.90	0.5550	0.6460

轨道电离势由实验测定^[6,8],计算方法用 Hoffman的量子化学交换程序 QCPE No. 344^[12]。

金属离子的络合稳定常数用电位滴定方法测定^[13]。

分子结构根据文献^[14]采用下式(图 1)结构

收稿日期: 2006 - 03 - 27

作者简介:冯 屏(1964 -),女,讲师 博士;主要从事农副产物深加工、生物分离和生物转化中的应用研究工作。

(二价金属离子)。

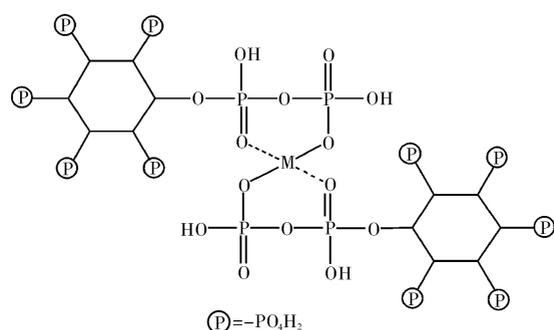


图1 络合物结构

从上述结构看,植酸在形成络合物时一般不采用EDTA的方式,形成1:1的化合物,而是含多配价结构的化合物。又由于植酸中含多个磷酸基团,可以预见植酸的络合要比EDTA更广范和稳定,且结构复杂,配比不恒定。已知EDTA对金属离子的络合稳定常数均小于植酸与金属离子的络合稳定常数,这从侧面支持了结构I。对结构I的支持还来自对肌醇磷酸酯类化合物的研究^[15,16]。这一类化合物广泛存在于生物体中,对钙、镁、铜等金属离子在细胞中的传递起很大作用,从研究结果看出,其对金属离子的配合亦与上述结构相类似的结构。所以我们选取结构I作为计算的模型结构。

本文计算了植酸对钙、镁、铜、钴、镍的络合情况。其中碱土金属钙、镁仅采用 $4s, 4p$ 和 $3s, 3p$ 轨道参与分子轨道成键,而过渡金属铜、钴、镍均有 $4s, 4p, 3d$ 轨道参与分子轨道成键。

2 结果与讨论

植酸对钙、镁、铜、钴、镍络合的键合能计算结果和络合稳定常数测定如表2所示,键合能和络合稳定常数 $\lg K$ 关系见图2。

表2 植酸对钙、镁、铜、钴、镍络合的键合能和络合稳定常数

项目	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
键合能 (eV)	1.16	1.14	1.17	2.17	1.94
lgK	10.87	10.53	10.91	15.27	14.92

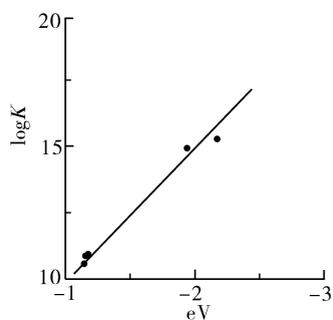


图2 键合能和络合稳定常数关系

如图2所示,上述关系近似为一条直线,近似符合 $K = K_0 \exp(-E/RT)$ 关系式,且各金属离子 K_0

相近,说明植酸对各金属离子的络合方式相同。

在EDTA与上述金属的络合物中,金属离子为二价,而植酸金属离子络合物中,金属离子上的净电荷计算结果见表3。

表3 络合物金属离子的净电荷

金属离子	Ca	Mg	Cu	Co	Ni
净电荷数	1.94401	1.70461	1.69090	1.66990	1.64159

从表3可见,植酸金属离子络合物中,金属离子上的净电荷均不足二价,这是因为由于分子内存在两个配位键,金属离子上的电子与氧上的电子形成某种程度的共价键性质。相比之下,钙的离子键性质最强,铜与镁相近居中,钴与镍相近,共价性最强。铜是介于钙、镁与钴、镍之间的中价离子。铜、钴、镍的 d 轨道在四面体场中会产生一定程度的分裂,其能量和轨道波函数计算结果见表4。

从络合性能和成键性能看,铜与钙、镁相近,而与钴、镍差别较大,根据分子波函数,铜的 d 轨道基本未参与络合成键,5个 d 轨道在配位场中分裂成5个分子轨道,近似处于非键轨道的状态。而成键和反键轨道则由 s, p 轨道提供,与钙、镁相类似,这就说明铜尽管属于过渡金属,但其络合性能与碱土金属钙、镁相类似。而钴、镍的 d 轨道有部分参与成键轨道。因此,钴、镍的络合物要较铜和钙、镁强。钴、镍的络合与铜相比 d 轨道多参与了 M_{036} 和 M_{063} 两分子轨道的交互作用。这就解释了钴、镍络合物稳定性与铜络合物的差异。

d 轨道的分裂情况分子轨道法计算结果与晶体场理论预测结果见图3。

$$\frac{dxz-dyz}{dz^2-dx^2-y^2+dxz} \quad \frac{dx^2-y^2}{dxy}$$

$$\frac{dyz-dxz}{dx^2+y^2+dxz} \quad \frac{dz^2}{dxz}$$

$$\frac{dx^2+y^2+dxz}{dxy}$$

图3 分子轨道法计算结果和晶体场理论预测结果

比较上述结果可知,分子轨道法计算结果与晶体场理论预测的结果有较大差异,原因在于晶体场理论仅考虑静电相互作用,而对电子配键作用不考虑,必然会引起误差。

M-O的交盖布居计算结果如表5。

表5 M-O的交盖布居计算结果

项目	O1	O2	O3	O4
Cu	0.0950	0.0959	0.0950	0.0959
Co	0.0968	0.0978	0.0968	0.0978
Ni	0.0977	0.0987	0.0977	0.0987

表 4 铜、钴、镍 d轨道的能量和轨道波函数计算结果

项目	$dx^2 - y^2$	d_z^2	dxz	dyz	E(eV)	电子数	
铜	MO2		-0.4960	-0.8598	-9.3200	1	
	MO3	-0.1696	-0.9275	-0.2940	-9.5369	2	
	MO4			+0.8639	-0.4984	-9.6027	2
	MO5	0.4686	0.3446	-0.8101		2	
	MO6	-0.8655		-0.5004		-9.6135	2
	MO7				0.1083	-13.5652	2
钴	MO1				-3.9244	0	
	MO2			-0.4914	-0.8518	-9.5513	0
	MO3	0.1619	-0.9255	-0.2805		-9.9879	1
	MO4			0.8637	-0.4982	-10.1362	2
	MO5	0.4706	0.3324	-0.8141		-10.1495	2
	MO6	0.8651		0.5000		-10.1632	2
	MO7				0.1083	-13.5652	2
镍	MO1				-4.6516	0	
	MO2			0.4888	0.8473	-10.3856	0
	MO3	-0.1704	0.9226	0.2951		-10.7192	2
	MO4			-0.8630	0.4978	-10.8646	2
	MO5	0.4676	0.3469	-0.8093		-10.8751	2
	MO6	0.8650		0.4997		-10.8863	2
	MO7				-0.1289	-13.5684	2

从表 5 计算结果看,金属离子与 4 个氧之间的键有某种程度的平均倾向,可考虑为离域所致。如图 4 结构 所示。

这一离域现象是由于 O 的 p_z 轨道与金属的 d_{xz}, d_{yz} 形成的 $d_{xz} + d_{yz}$ 轨道作用而成的大 π 键起了稳定和离域电荷的作用,另一方面 P 的 p_z 和 d 轨道也参与大 π 键的形成,起到了稳定体系的作用,见图 4 结构 所示。这与 EDTA 是不同的。

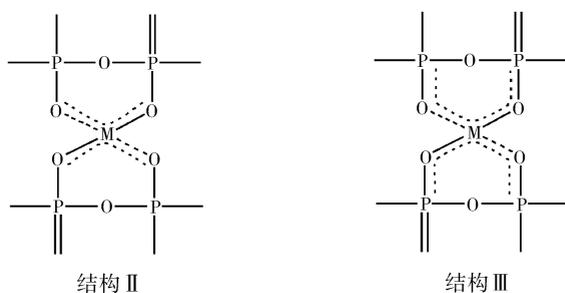
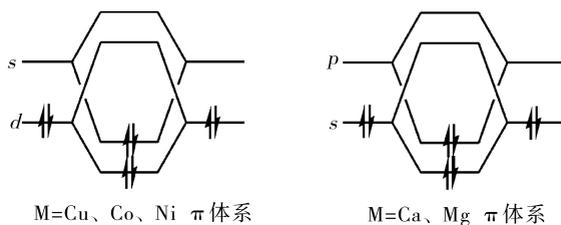


图 4 络合物结构

图 5 金属离子和 π 体系轨道相互作用

成键过程中,金属 M 上 d 轨道与氧成键,部分电子向 O、P 的 π 体系转移,而 O、P 的 π 体系上能

级较高的电子则向 M 的较高能量的 $4s$ 轨道转移部分电子而成键,使 M 上不致带过多的电荷。对于 Ca、Mg 离子则是由 Ca、Mg 的 s 轨道向 O、P 体系转移电子,O、P 体系的较高能量的电子向钙镁的 p 轨道转移,降低钙、镁上所带的净电荷数,如图 5 所示。

这种电荷交换正是共价配位之原理所在。一般 d 轨道的转移较 s 轨道容易些。计算结果表明,Cu、Co、Ni 较 Ca、Mg 转移多些。同样表明 Cu、Co、Ni 的共价性比 Ca、Mg 多些。

理论上,植酸为肌醇均六磷酸,而实际上植酸溶液的组分十分复杂。有多个组分组合而成,其结构上的磷酸基团因较易水解而与其他磷酸基团结

合形成类似 IP_2 、 IP_3 的结构,即多聚磷酸酯。考虑到这一反应在分子内进行,必然很迅速,这样植酸分子能根据金属离子的情况迅速调节其结构以形成最稳定的结构。而聚磷酸结构固定,缺乏应变能力,常不能形成较稳定的结构。因而植酸的金属络合物较聚磷酸的金属络合物稳定。

3 结 论

本文采用 EHT 方法研究了植酸与金属离子钙、镁、铜、钴、镍的络合作用。所形成络合物的稳定性顺序为 $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$ 。原因在于钙、镁多以离子键形式成键,而镍、钴的成键中多含一些共价键性质,铜居中。植酸的分子轨道与金属的轨道耦合作用形成是通过金属中心的离域所致,其电子云密度的分布是决定络合结构稳定性的主要因素。

参考文献:

- [1] Maga J A. Phytate: Its chemistry, occurrence, food interactions, nutritional significance, and methods of analysis [J]. J. Agric. Food Chem., 1982, 30: 1 - 9.
- [2] 陈文麟. 植酸的结构资源和应用 [J]. 粮食与饲料工业, 1994, 7: 41 - 43.
- [3] Cheryan M. Phytic acid interactions in food system CRC crit [J]. Rev. Food Sci. Nutr., 1980, (13): 297 - 335.
- [4] Bebot - Brigaud A, Dange C, Fauconnier N, et al. ^{31}P NMR, potentiometric and spectrophotometric studies of phytic acid ionization and complexation properties to -

- ward Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1999, 75: 71 - 78.
- [5] 柏冬. pH值对植酸络合能力的影响 [J]. 山东师范大学学报, 2004, 19(2): 104 - 105.
- [6] Hoffmann R. An extended huckel theory. I hydrocarbons [J]. J. Chem. Phys., 1963, 39: 1397.
- [7] Starost F, Bomholdt S, Solterbeck C, et al. Band-structure parameters by genetic algorithm [J]. Phys Rev B, 1996, 53(12): 549.
- [8] Henk J, Schattke W. Surface-barrier and polarization effects in the photoemission from GaAs (110) [J]. Phys Rev B, 1993, 47: 2251 - 2264.
- [9] Lindholm E, Li J. Energies of π orbitals from extended Huckel calculations in combination with HAM theory [J]. J. Phys. Chem., 1988, 92: 1731.
- [10] Anderson A B. Structures and electronic properties of copper clusters and bulk: comments on Mulliken-walsh diagrams and on criticisms of the extended Huckel procedure [J]. J. Chem. Phys., 1978, 68: 1744.
- [11] Clementi E, Raimondi D L. Atomic screening constants from SCF functions [J]. J. Chem. Phys., 1963, 38: 2686.
- [12] Hoffmann R. QCPE 11, 344, 1997.
- [13] Vasca E, Materazzi S, Caruso T, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry [M]. Springer Berlin: Heidelberg, 2002 173 - 178.
- [14] Chottard J C, Depezay J C, Leroux J P. Chimie Fondamentale [M]. Paris 1986.
- [15] Fisher G J, Bakshian S, Baldassarro J J. Activation of human platelets by ADP causes a rapid rise in cytosolic free calcium without hydrolysis of phosphatidylinositol-4,5-bisphosphate [J]. Biochem. Biophys Res Commun, 1985, 129(3): 958 - 964.
- [16] Powers R E, Saluja A K, Houlihan M J. Inositol trisphosphate production and amylase secretion in mouse pancreatic acini [J]. Biochem. Biophys Res Commun, 1985, 131(1): 284 - 288.

Complexation of phytic acid with metal ions

FENG Ping, FENG Xiao-bing, XU Yu-pei

(Faculty of Biological Engineering, East China University of Science and Technology, 200237 Shanghai, China)

Abstract: Phytic acid shows potential application in food industry because of its complexation property with metal ions, which can be used in preventing enzymatic browning and non-enzymatic browning reaction. An analysis of the bonding of phytic acid to Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} was performed by using a quantum chemistry EHT method. The structural comparison of the studied complexes indicated that their stabilities were related to the extent of coupling between ligand molecular orbit and metal orbit. The complexible ability of phytic acid to metal ions was considered to be originated from the electron rich property of its phosphoric acid group.

Key words: phytic acid; metal ions; EHT method; complexation properties



郑州颖辉食品化工有限公司 颖辉牌油脂抗氧化剂特丁基对苯二酚 (TBHQ)

郑州颖辉食品化工有限公司是专业生产各种食品添加剂并通过 ISO9001:2000 国际质量体系认证的高科技企业。颖辉牌食品级油脂抗氧化剂特丁基对苯二酚 (TBHQ) 由河南工业大学 (原郑州粮食学院) 刘景顺教授主持研发并采用独特工艺生产。该产品符合 QB2395-98 质量要求, 与美国 FCC (III) 标准要求等效。本产品能有效延缓油脂氧化, 提高食品稳定性, 显著延长油脂及富油脂食品的货架期, 抗氧化效果较 BHA、BHT、PG 等产品强 5~7 倍, 是各种动植物油脂和富脂类食品的首选抗氧化剂。

颖辉公司常年为您提供食品级油脂抗氧化剂特丁基对苯二酚 (TBHQ) 及各种专用面粉、速冻食品及乳制品添加剂, 并热忱欢迎您光临指导或电话垂询。

单位: 郑州颖辉食品化工有限公司

地址: 郑州市郑上路西岗康达路 2 号 邮编: 450042 http: www.zzyinghui.com

电话: 0371-67826230 67826887 13803891172 传真: 0371-67826280