



柿单宁特征功能基团与金属离子作用的计算分析

刘智高 陈涛 胡朝浩 王殿辉 王仲民 李桂银

Calculation and analysis of interaction between characteristic functional group of persimmon tannin and metal ions

Liu Zhi-Gao Chen Tao Hu Chao-Hao Wang Dian-Hui Wang Zhong-Min Li Gui-Yin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 123101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201947

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201947>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锑烯吸附金属Li原子的密度泛函研究

Density functional study of metal lithium atom adsorption on antimonene

物理学报. 2019, 68(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181648>

Al原子在Si表面扩散动力学的第一性原理研究

First-principles study on the diffusion dynamics of Al atoms on Si surface

物理学报. 2019, 68(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190783>

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

InCn+(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InCn+(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

基于密度泛函理论的C₂₄H₃₈O₄分子外场效应研究

Investigation of external electric field effect on C₂₄H₃₈O₄ molecule by density functional theory

物理学报. 2018, 67(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

柿单宁特征功能基团与金属离子作用的计算分析*

刘智高¹⁾ 陈涛²⁾ 胡朝浩¹⁾ 王殿辉¹⁾ 王仲民^{1)†} 李桂银^{3)‡}

1) (桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

2) (桂林电子科技大学电子工程与自动化学院, 桂林 541004)

3) (桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 桂林 541004)

(2020 年 11 月 19 日收到; 2021 年 2 月 3 日收到修改稿)

柿单宁具有优良的吸附重金属离子的效能, 表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 是柿单宁发挥其活性作用的关键结构单体. 为分析柿单宁与金属离子相互作用的本质, 本文利用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 B3LYP 方法, 从 EGCG-金属复合物的构型、Mayer 键级、自然布居分析、结合能、以及弱相互作用方面, 计算分析了 EGCG 与金属离子 (Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , In^{3+} , Al^{3+} , Au^{3+}) 的相互作用关系. 研究表明, EGCG- Fe^{2+} 复合物主要以螯合键的形式吸附在一起; 而 EGCG 主要是通过静电吸引作用吸附 Ag^+ 和 Hg^{2+} 离子; In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 离子与 EGCG 形成了独特的“腔状结构”金属复合物; Cu^{2+} 离子与 EGCG 的复合则同时存在着螯合作用、静电吸引作用和芳环堆积作用. 结合能计算显示, 金属离子所带电荷量越多, 越容易进行电荷转移, EGCG 对其的静电吸引作用就越强. 这些计算分析可为探究柿单宁吸附金属离子的机理提供帮助.

关键词: 柿单宁, 金属离子, 吸附, 密度泛函理论**PACS:** 31.15.E-, 31.15.es, 31.70.-f, 31.70.Dk**DOI:** 10.7498/aps.70.20201947

1 引言

柿单宁是柿子中特有的一种多酚物质, 其重复单元中含有多个活性基团 (酚羟基)^[1], 可以与多种金属离子形成较稳定的螯合物^[2,3]. 因而柿单宁在吸附废水中的重金属, 以及处理土壤里金属离子等方面有着得天独厚的优势^[4,5]. 由于不同金属离子的电子结构不一致, 柿单宁吸附金属离子所形成的复合物结构存在较大差异. 因此柿单宁在溶液中吸附金属离子是一个相当复杂的反应过程^[6], 可能涉及的机理包括螯合作用^[7]、静电吸引^[8]、离子交换^[9]和氧化还原反应^[10]等. Yi 等^[10]研究了在硝

酸体系中柿粉甲醛树脂对钼的吸附, 证实其吸附机理是以络合反应为主, 同时伴随着氧化还原反应.

由于实验手段的限制, 通过实验来确定金属离子与柿单宁相互作用的本质仍存在困难. 同时柿单宁的精确结构仍未知晓, 理论计算也难以对其进行研究. 近年来, Li 等^[11]鉴定出柿单宁末端结构由表儿茶素 (epicatechin, EC)、表没食子儿茶素 (epigallocatechin, EGC)、表儿茶素没食子酸酯 (epicatechin gallate, ECG)、表没食子儿茶素没食子酸酯 (epigallocatechin gallate, EGCG) 构成, 如图 1 所示. 由于柿单宁末端结构中 EGCG 的含量最多, 因此通过量子化学方法来研究 EGCG 与金属离子的相互关系, 成为研究柿单宁吸附机理的桥

* 国家自然科学基金 (批准号: 51961010) 和广西重点研发项目 (批准号: 桂科 2018AB38016, 桂科 AB18281013, 桂科 AB16380278) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zmwang@guet.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liguiyin01@guet.edu.cn

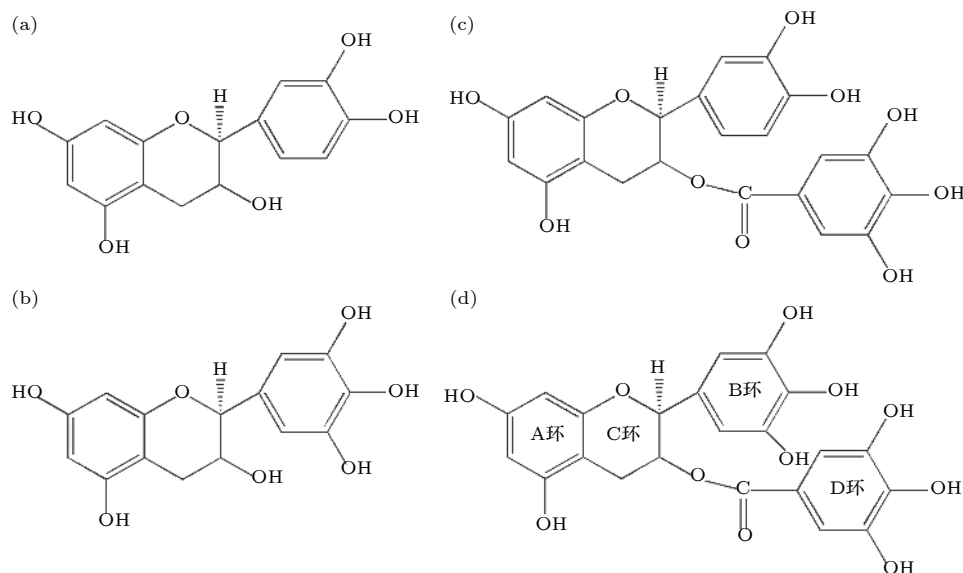


图1 柿单宁末端结构四种单体结构示意图 (a) 表儿茶素; (b) 表没食子儿茶素; (c) 表儿茶素没食子酸酯; (d) 表没食子儿茶素没食子酸酯

Fig. 1. Structures of four monomers in the terminal structure of persimmon tannin: (a) EC; (b) EGC; (c) ECG; (d) EGCG.

梁. 江腾等^[12]研究了 EGCG 与 Zn^{2+} 的相互作用, 通过实验和理论计算最终确定了反应位点. 王晓巍等^[13]则通过密度泛函分析了儿茶素及其相关金属化合物的结构和反应活性. 以上的研究仅仅探索了形成的金属复合物构型, 缺乏对相互作用本质的阐述. 当金属离子与 EGCG 相互作用时, 到底是螯合机理占优势 (形成螯合键) 还是主要靠静电作用相互吸引, 到目前为止还缺乏系统的理论研究.

密度泛函理论^[14] (density functional theory, DFT) 是将能量看作体系粒子密度的泛函, 它把求解 N 个粒子系统的 $3N$ 自由度问题, 简化为 3 个自由度的密度问题, 从而简化计算. 经过几十年的发展, 密度泛函理论在有机分子以及更复杂的体系方面都有着广泛的应用, 其方法适用于过渡金属络合物以及金属化合物的计算. 密度泛函理论有许多种方法, 其中最常用的方法就是 B3LYP^[15–17] (Becke 的三参数方法^[18] 与 Lee-Yang-Parr 的相关函数^[19] 相结合), 它将交换泛函定义为 Hartree-Fock、局域和梯度修正交换项的线性组合, 从而得到较为精确的解.

本文通过 DFT 中的 B3LYP 方法研究 EGCG 与金属离子的相互作用, 选取了 Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 七种常见的金属离子与 EGCG 进行复合. 通过分析这些金属复合物的构型、Mayer 键级、自然布居、结合能、以及弱相互作用

的研究^[20,21] 等方面来讨论 EGCG 在水溶液中与金属离子复合的主要作用, 为柿单宁在吸附重金属的应用提供理论依据.

2 理论与计算方法

2.1 计算方法

本文中主要使用 B3LYP 结合 DFT-D3 色散校正的方法, 即 B3LYP-D3 方法^[22]. 对于 Ag, Hg, Cu, Fe, In, Al 和 Au 等金属原子, 采用 Lanl2dz 基组; 而对于 H, C 和 O 等原子, 结构优化采用的是 6-311G (d, p) 基组, 计算单点能则采用的是更精确的 6-311+G (d, p) 基组. 计算过程中添加了溶剂为水的 SMD 溶剂化模型. 文中所有复合物的几何结构均通过频率计算, 确认为局域能量最小点, 即所有结构均不存在虚频. 所有计算在 Gaussian 09 程序包上完成^[23]. 对于 EGCG 与金属离子弱相互作用的研究, 是利用约化密度梯度 (reduced density gradient, RDG) 函数方法^[24,25]. RDG 函数是描述均匀电子分布偏差的实空间函数, 表达式为

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}},$$

其中 ρ 表示电子密度. 弱相互作用通过实空间中相应区域形成梯度等值面进行表示^[21,25].

2.2 EGCG 模型选择

如图 2(a) 所示, EGCG 被分为 A 环、B 环、C 环和 D 环, 而 EGCG 与金属离子反应主要发生在 B 环 3', 4' 的酚羟基, 以及 D 环 4'', 5'' 的酚羟基上 [12]. 由于溶液的 pH 不同, 且不同的金属离子所带电荷量也不一致, 所以 EGCG 与金属离子的螯合方式有很多种. Navarro 等 [26] 通过测定 B 和 D 环上 ^1H 核自旋弛豫时间鉴别了 EGCG 与金属的结合位点, 证实了 D 环比 B 环具有更高的配位能力, 且 D 环在配位过程中占主导作用. 由于吸附反应发生在溶液中, EGCG 易发生去质子化反应, 即脱去质子形成阴离子. 我们统一以 Inoue 等在文献 [27] 中的方式构造模型, 即 D 环 4''O, 5''O 与金属离子 1:1 发生反应, 形成 EGCG-金属复合物, 其结构模型图如图 2(b) 所示.

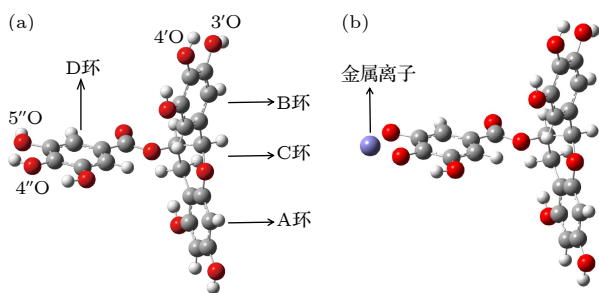


图 2 (a) EGCG 结构图; (b) EGCG-金属复合物结构模型图

Fig. 2. (a) Structure of EGCG; (b) structure model diagram of EGCG-metal complex.

3 结果与讨论

3.1 EGCG-金属复合物的构型及键长

构建好的复合物模型利用 Gaussian 软件进行结构优化, 得到了各自最稳定的结构, 列在图 3 中. 通过对比不难发现, EGCG- Ag^+ , EGCG- Hg^{2+} 和 EGCG- Fe^{2+} 复合物的形成对整体结构没有什么影响, 同时 Fe^{2+} 离子与 D 环的 4''O, 5''O 形成了一个五元环, 而 EGCG- Ag^+ 与 EGCG- Hg^{2+} 复合物则未形成. 不同的是, EGCG 与 Cu^{2+} , In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 这四种离子复合后使得 EGCG 的 D 环发生折叠向 B 环靠近, 例如图 3(c) 展现的 EGCG- Cu^{2+} 复合物 (D 环折叠与 B 环类平行, 而 Cu^{2+} 离子在两个环之间, 形成“腔状结构” [28]). 由此, 推断这类“腔状结构”复合物中, 不仅 D 环的 4''O, 5''O 与金属离子存在相互作用关系, 由于 B 环与 D 环形成堆积, 因此两者可能也存在相互作用. 图 3(e)–(g) 中的 EGCG- In^{3+} , EGCG- Al^{3+} , EGCG- Au^{3+} 复合物结构与图 3(c) 相似. 此外图 3(c) 和图 3(d) 中形成了明显的螯合键, 而其他金属复合物则没有.

还计算了金属离子与 EGCG 中 D 环 4''O, 5''O 形成的复合键键长. 通过表 1 中的数据看出, Cu^{2+} , Fe^{2+} 离子与 EGCG 之间形成的键长较短 (分别为复合键 4''O—Cu: 1.941 Å; 5''O—Cu: 1.916 Å; 4''O—Fe: 1.926 Å; 5''O—Fe: 1.893 Å), 因此 Cu^{2+} , Fe^{2+} 离子与 EGCG 形成的复合键较稳定 (螯合作用

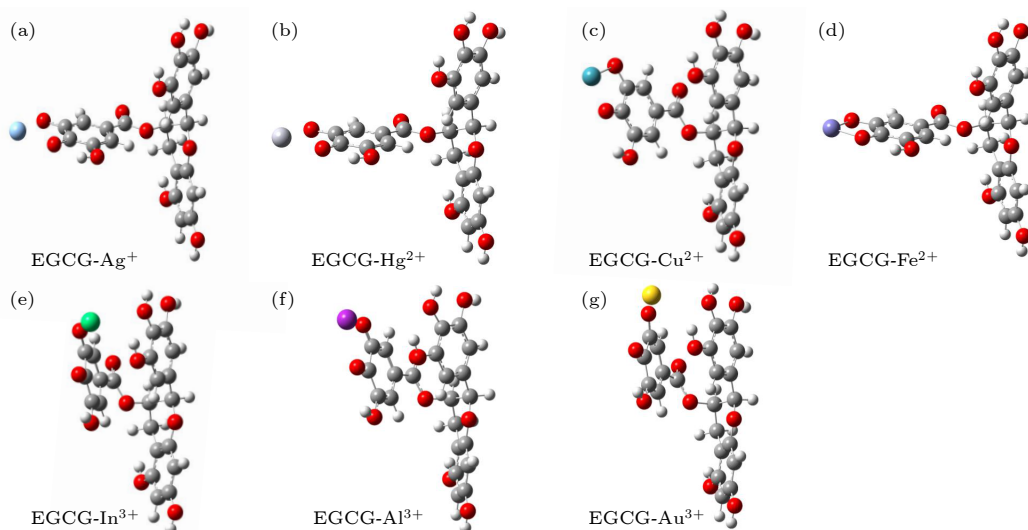


图 3 EGCG-金属复合物的几何构型图 (a) EGCG- Ag^+ ; (b) EGCG- Hg^{2+} ; (c) EGCG- Cu^{2+} ; (d) EGCG- Fe^{2+} ; (e) EGCG- In^{3+} ; (f) EGCG- Al^{3+} ; (g) EGCG- Au^{3+}

Fig. 3. Geometric diagrams of EGCG-metal complexes: (a) EGCG- Ag^+ ; (b) EGCG- Hg^{2+} ; (c) EGCG- Cu^{2+} ; (d) EGCG- Fe^{2+} ; (e) EGCG- In^{3+} ; (f) EGCG- Al^{3+} ; (g) EGCG- Au^{3+} .

表 1 EGCG-金属复合物的复合键键长
Table 1. Composite bond lengths of the EGCG-metal complexes.

EGCG-金属复合物	复合键	键长/Å
EGCG-Ag ⁺	4"O—Ag	2.363
	5"O—Ag	2.302
EGCG-Hg ²⁺	4"O—Hg	2.366
	5"O—Hg	2.333
EGCG-Cu ²⁺	4"O—Cu	1.941
	5"O—Cu	1.916
EGCG-Fe ²⁺	4"O—Fe	1.926
	5"O—Fe	1.893
EGCG-In ³⁺	4"O—In	2.929
	5"O—In	2.683
EGCG-Al ³⁺	4"O—Al	2.418
	5"O—Al	2.008
EGCG-Au ³⁺	4"O—Au	2.979
	5"O—Au	2.194

表 2 EGCG-金属复合物中复合键的 Mayer 键级
Table 2. The Mayer bond orders of composite bond in the EGCG-metal complexes.

EGCG-金属复合物	复合键	Mayer键级
EGCG-Ag ⁺	4"O—Ag	0.3462
	5"O—Ag	0.4304
EGCG-Hg ²⁺	4"O—Hg	0.3870
	5"O—Hg	0.4697
EGCG-Cu ²⁺	4"O—Cu	0.5089
	5"O—Cu	0.5458
EGCG-Fe ²⁺	4"O—Fe	0.5940
	5"O—Fe	0.7480
EGCG-In ³⁺	4"O—In	0.0742
	5"O—In	0.1183
EGCG-Al ³⁺	4"O—Al	0.1635
	5"O—Al	0.3022
EGCG-Au ³⁺	4"O—Au	0.1058
	5"O—Au	0.4331

较强). 而像 Ag⁺, Hg²⁺离子和最近的酚羟基氧原子距离分别为 2.302 Å和 2.333 Å, 虽然 Hg²⁺离子与 EGCG 之间可能存在较强的相互作用关系, 但由于二者的距离较远, 螯合作用较弱. 对于 EGCG-In³⁺, EGCG-Al³⁺和 EGCG-Au³⁺复合物, 与 EGCG-Fe²⁺复合物对比, 可以明显地看出这类的“腔状结构”复合物的复合键更长, 螯合作用自然也是最弱的.

3.2 EGCG-金属复合物的 Mayer 键级

判断原子间是否成键, 光从 Gaussview 中观察几何构型和计算相连键长是远远不够的, 因此我们还计算了金属复合物的 Mayer 键级^[29]. Mayer 键级是基于量子化学计算产生的波函数计算的, 从物理意义上可以理解为原子间共享的电子对数. 因此对于单/双/三重键, Mayer 键级应比较接近 1.0/2.0/3.0, 而没有或几乎没有成键的原子间 Mayer 键级应当接近 0. 一般情况下, Mayer 键级小于 0.5, 都被称为弱成键. 对应下面的表 2 中, 唯有 EGCG-Cu²⁺和 EGCG-Fe²⁺复合物形成的 Mayer 键级超过了 0.5, 即形成的螯合键作用较强. 尤其是 EGCG 与 Fe²⁺离子的复合, 形成的复合键 Mayer 键级分别为 4"O—Fe 键级 0.594, 5"O—Fe 键级 0.748. 而其他金属离子与 EGCG 中 D 环 4"O, 5"O 形成的复合键键级则较小, 可能仅仅形成了弱的复合键,

即螯合作用较弱. 通过表 2 还可以发现, In³⁺离子与 EGCG 复合形成的键级是最小的 (4"O—In 的 Mayer 键级仅为 0.0742, 5"O—In 的 Mayer 键级为 0.1183), 可能与复合物中金属离子与 EGCG 距离较远有关, 这也导致了 EGCG-In³⁺复合物的形成几乎不存在螯合作用.

3.3 EGCG-金属复合物的自然布居分析

既然说金属离子与 EGCG 在溶液中存在静电吸引作用, 那么自然就要观察它反应前后的电荷变化. 因此, 考察复合物部分原子的自然布居分析 (natural population analysis, NPA) 十分必要^[30]. NPA 是 NBO 分析中的核心组成部分, 复合物形成前后原子电荷的变化只能反映整个原子的电子得失, 而利用 NPA 分析则可以得知每个原子轨道的电子得失. Ag⁺和 Hg²⁺离子在复合前分别带 1, 2 个单位正电荷; 与 EGCG 的复合后, 通过表 3 可以看出 Ag⁺和 Hg²⁺离子分别转移 0.22 和 0.29 个单位正电荷, 这仅仅有少量的电荷转移, 归结其原因是螯合作用较弱, 主要依靠静电作用吸附. 而 Fe²⁺和 Cu²⁺离子与 EGCG 复合后, 构型中金属离子与 EGCG 距离较近且形成了螯合键, 由于静电作用依然存在, Fe²⁺和 Cu²⁺离子上的电子仍然有部分的转移. EGCG-In³⁺, EGCG-Al³⁺和 EGCG-Au³⁺复合物的自然电荷分布则较为特别, 由于它

们形成了“腔状结构”, EGCG 的 B 环与 D 环对 In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 离子都有较强的相互作用. 这导致这些金属离子都转移了大部分的电荷, 分别是 In^{3+} 离子转移了 1.92 个单位正电荷, Al^{3+} 离子转移了 2.13 个单位正电荷, 而 Au^{3+} 离子也转移了 2.13 个单位正电荷, 因此可以判断 EGCG 对 In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 这三种金属离子的吸附明显是静电吸引作用主导的.

表 3 EGCG-金属复合物中复合原子的自然布居分析

Table 3. Natural population analysis of composite atoms in the EGCG-metal complexes.

EGCG-金属复合物	复合原子	自然电荷分布
EGCG- Ag^+	Ag	0.7803
	4"O	-0.8837
	5"O	-0.9144
EGCG- Hg^{2+}	Hg	1.7086
	4"O	-0.8860
	5"O	-0.9045
EGCG- Cu^{2+}	Cu	1.4836
	4"O	-0.8479
	5"O	-0.8421
EGCG- Fe^{2+}	Fe	1.4342
	4"O	-0.8121
	5"O	-0.8417
EGCG- In^{3+}	In	1.0761
	4"O	-0.5587
	5"O	-0.6041
EGCG- Al^{3+}	Al	0.8686
	4"O	-0.5978
	5"O	-0.7942
EGCG- Au^{3+}	Au	0.8679
	4"O	-0.5229
	5"O	-0.6244

3.4 EGCG-金属复合物的结合能

金属离子与 EGCG 之间结合能的大小, 决定了形成的金属复合物是否稳定. 同时也能比较带电量相同的金属复合物结合能, 判断出这些金属离子与 EGCG 的复合是静电吸引主导, 还是螯合作用主导. 分别计算这七种金属离子与 EGCG 吸附后的结合能, 结果如图 4 所示.

对比不同金属复合物的结合能, 我们发现复合物的结合能与金属离子所带电荷量有所联系. 一般

来说, 金属离子所带的电荷量越大, 越容易进行电荷转移, 其金属复合物的结合能越低; 而对于带电量相同的金属离子, EGCG 与其反应的结合能越低, 形成的复合物也就越稳定.

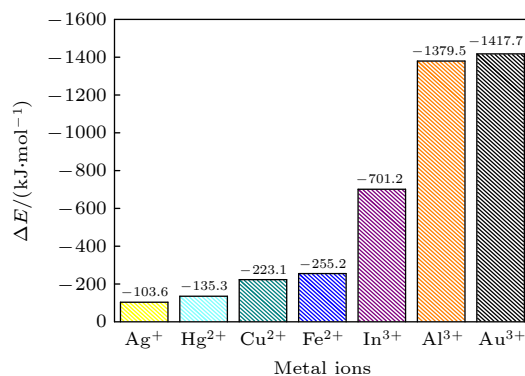


图 4 EGCG-金属复合物的结合能

Fig. 4. Binding energies of EGCG-metal complexes.

由图 4 可以看出, Ag^+ 离子与 EGCG 的结合能只有 -103.6 kJ/mol, 是七种复合物中结合能最高的. 对比带电量均为正二价的金属离子, Hg^{2+} 离子与 EGCG 的结合能是 -135.3 kJ/mol, 高于成键的键能, 这也证实 EGCG- Hg^{2+} 复合物中没有形成螯合键. EGCG- Fe^{2+} 复合物 ($\Delta E = -225$ kJ/mol) 由于成键, 结合能自然是远低于 EGCG- Hg^{2+} . 而 EGCG 复合 Cu^{2+} 离子的结合能为 -223.1 kJ/mol, 略高于其复合 Fe^{2+} 离子的结合能. 观察两者结构和键级, 总结其原因是: Cu^{2+} 离子与 EGCG 复合形成了螯合键, 但是由于键级较小导致螯合作用小于 EGCG- Fe^{2+} 复合物; 尽管 EGCG- Cu^{2+} 结构中出现的芳环堆积作用, 但其结合能与 EGCG- Fe^{2+} 复合物相比也还是存在差距.

随后观察正三价的金属离子与 EGCG 复合后的结合能, 发现同为“腔状结构”的 EGCG- In^{3+} 与 EGCG- Al^{3+} , EGCG- Au^{3+} 复合物结合能差异较大. EGCG- In^{3+} 复合物的结合能为 -701.2 kJ/mol, 而 EGCG- Al^{3+} 和 EGCG- Au^{3+} 结合能分别是 -1379.5 和 -1417.7 kJ/mol. 根据前面几方面的考察, 归结原因是 EGCG- In^{3+} 复合物中, In^{3+} 离子与 EGCG 距离较远导致静电吸引作用较弱, 虽然也存在芳环堆积作用, 但整体的吸附能力远小于 EGCG- Au^{3+} 复合物. 而 In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 离子与 EGCG 之间的吸附应该都是静电作用与芳环堆积作用共同主导.

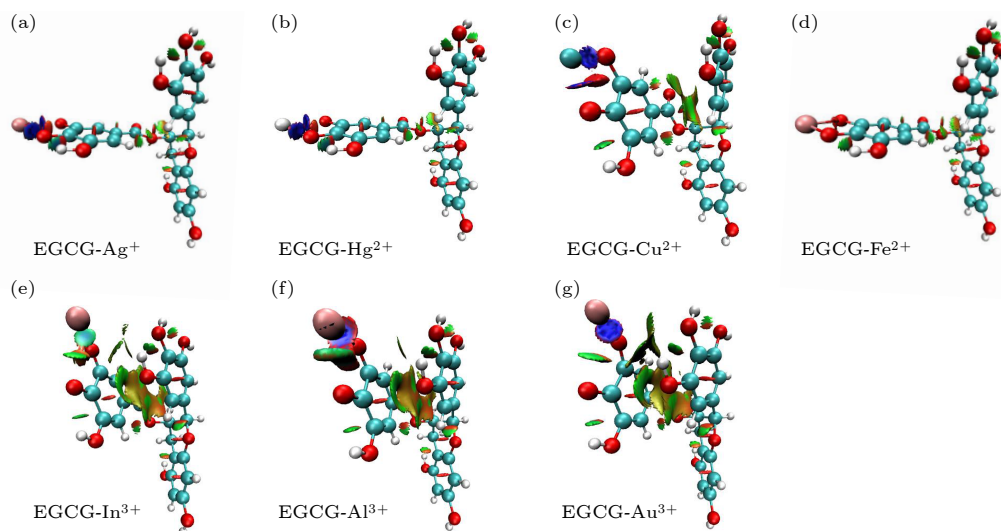


图 5 EGCG-金属复合物的 RDG 函数等值面图 (a) EGCG- Ag^+ ; (b) EGCG- Hg^{2+} ; (c) EGCG- Cu^{2+} ; (d) EGCG- Fe^{2+} ; (e) EGCG- In^{3+} ; (f) EGCG- Al^{3+} ; (g) EGCG- Au^{3+}

Fig. 5. RDG function isosurface diagrams of EGCG-metal complexes: (a) EGCG- Ag^+ ; (b) EGCG- Hg^{2+} ; (c) EGCG- Cu^{2+} ; (d) EGCG- Fe^{2+} ; (e) EGCG- In^{3+} ; (f) EGCG- Al^{3+} ; (g) EGCG- Au^{3+} .

3.5 EGCG-金属复合物的弱相互作用

Johnson 等^[24]提出了一种可视化研究弱相互作用的方法,称为 RDG 或 NCI 方法.这种方法不仅可以指出哪里存在弱相互作用,还能可视化地了解弱相互作用的强度与类型.其中将原子间弱相互作用的强弱用色彩加以区分,即被设为蓝 > 绿 > 红.蓝色区域代表相互作用强度较强,最常见的就是氢键和卤键等作用.绿色区域说明相互作用强度很弱,范德瓦耳斯作用区域符合这个特征.红色区域则为位阻效应区域,对应的是环中周围原子间的互斥效应.为了考察金属离子与 EGCG 的相互作用,采用 Multiwfn^[31]+VMD^[32]软件绘制了这几种金属复合物的 RDG 函数等值面图(图 5),用来判断是否存在弱相互作用.

通过观察发现,在图 5(a)和图 5(b)中,复合后的结构没有发生明显的变化且金属离子与 D 环 4''O, 5''O 之间都形成了明显的蓝色等值面,这表明了 EGCG 与金属离子两者之间存在较强的弱作用(即存在静电吸引作用).同时图 5(c)中的 Cu^{2+} 离子与 EGCG 的螯合键之间也形成了蓝色的等值面,这是因为 EGCG- Cu^{2+} 复合物中螯合作用强度一般,导致两者间仍存在静电吸引;并且 B 环与 D 环之间还呈现了少量的黄绿色等值面,证实还存在少量芳环堆积作用.而图 5(d)中 Fe^{2+} 离子与 EGCG 中 D 环 4''O, 5''O 形成的螯合键之间并没有任何颜色的等值面(即没有弱作用存在),这也

反映了 EGCG- Fe^{2+} 复合物主要以螯合键的形式复合在一起.此外,图 5(e)—(g)中不仅金属离子与 D 环 4''O, 5''O 之间存在蓝色等值面, B 环与 D 环之间还呈现了大面积的黄绿色等值面(即存在芳环堆积作用).当然如果仔细对比图 5(e)与图 5(g)可以看出, In^{3+} 离子与 D 环 4''O, 5''O 之间的等势面呈现的是淡绿色,而 EGCG- Au^{3+} 复合物中的等势面则是深蓝色,这也从侧面展示了 Au^{3+} 离子与 EGCG 之间的静电吸引作用更强.

4 结 论

通过分析这些 EGCG-金属复合物的构型、Mayer 键级、自然布居、结合能、以及弱相互作用的研究等方面,发现 EGCG- Fe^{2+} 复合物主要以螯合键的形式吸附在一起.而在 EGCG- Ag^+ 和 EGCG- Hg^{2+} 复合物中,金属离子与 D 环 4''O, 5''O 之间则主要是通过静电吸引作用吸附到一起.由于 In^{3+} , Al^{3+} 和 Au^{3+} 离子与 EGCG 形成了“腔状结构”的金属复合物,因此这三种金属离子与 D 环 4''O, 5''O 之间不仅存在静电吸引,还存在芳环堆积作用,二者共同作用使得这类金属复合物更加稳定. Cu^{2+} 离子与 EGCG 的复合则同时存在着螯合作用、静电吸引作用和芳环堆积作用.结合能计算分析显示,金属离子所带电荷量越多,越容易进行电荷转移;而对于带电量相同的金属离子,

EGCG 与其反应的结合能越低, 形成的复合物也就越稳定. 以上结论有利于理解 EGCG 与不同金属离子的相互作用关系, 这些结果将为进一步探究柿单宁吸附金属离子的机理提供启示.

参考文献

- [1] Matheus J R V, Andrade C J D, Miyahira R F, Fai A E C 2020 *Food Rev. Int.*
- [2] Elhabiri M, Carrer C, Marmolle F, Traboulsi H 2007 *Inorg. Chim. Acta* **360** 353
- [3] Chen Y M, Wang M K, Huang P M 2006 *J. Agric. Food Chem.* **54** 212
- [4] Li X J, Wang Z M, Liang H J, Ning J L, Li G Y, Zhou Z D 2017 *Environ. Technol.* **40** 112
- [5] Wang Z M, Gao M M, Li X J, Ning J L, Zhou Z D, Li G Y 2020 *Mater. Sci. Eng., C* **108** 110196
- [6] Nakajima A, Sakaguchi T 1993 *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **57** 321
- [7] Gurung M, Adhikari B B, Kawakita H, Ohto K, Inoue K, Alam S 2012 *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 11901
- [8] Zhou Z D, Liu F L, Huang Y, Wang Z M, Li G Y 2015 *Int. J. Biol. Macromol.* **77** 336
- [9] Gurung M, Adhikari B B, Morisada S, Kawakita H, Ohto K, Inoue K, Alam S 2013 *Bioresour. Technol.* **129** 108
- [10] Yi Q, Fan R, Xie F, Zhang Q, Luo Z 2016 *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **61** 299
- [11] Li C M, Leverence R, Trombley J D, Xu S, Yang J, Tian Y, Reed J D 2010 *J. Agric. Food Chem.* **58** 9033
- [12] Jiang T, Ma W F, Xie N, Zhou P 2011 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **27** 2291 (in Chinese) [江腾, 马万福, 谢楠, 周平 2011 物理化学学报 **27** 2291]
- [13] Wang X W, Jiang G, Du J G 2011 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **27** 309 (in Chinese) [王晓巍, 蒋刚, 杜际广 2011 物理化学学报 **27** 309]
- [14] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [15] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [16] Malgorzata B, Pawel P, Giovanni S, Julien B, Vincenzo B 2010 *J. Chem. Theory Comput.* **6** 2115
- [17] Jonathon W, Matthew G, Jeffrey B N, Martin H 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 1481
- [18] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [19] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [20] Bougherara H, Kadri R, Kadri M, Yekhllef M, Boumaza A 2021 *J. Mol. Struct.* **1223** 128855
- [21] Viji A, Revathi B, Balachandran V, Babiyana S, Narayana B, Saliyan V V 2020 *Chem. Data Collections* **30** 100585
- [22] Goerigk L, Grimme S 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 6670
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2009 Gaussian 09 (Rev. A.02). (Gaussian: Inc., Wallingford CT)
- [24] Johnson E R, Kernan S, Mori-Sanchez P, Contreras-Garcia J, Cohen A J, Yang W T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6498
- [25] Shi B, Yuan L, Tang T Y, Lu L M, Zhao X H, W X N, Tang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 053102 (in Chinese) [施斌, 袁荔, 唐天宇, 陆利敏, 赵先豪, 魏晓楠, 唐延林 2021 物理学报 **70** 053102]
- [26] Navarro R E, Santacruz H, Inoue M 2005 *J. Inorg. Biochem.* **99** 584
- [27] Inoue M B, Inoue M, Fernando Q, Valcic S, Timmermann B N 2002 *J. Inorg. Biochem.* **88** 7
- [28] Esparza I, Salinas I, Santamaria C, Garcia-Mina J M, Fernandez J M 2005 *Anal. Chim. Acta* **543** 267
- [29] Lu T, Chen F W 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 3100
- [30] Lu T, Chen F W 2012 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **28** 1 (in Chinese) [卢天, 陈飞武 2012 物理化学学报 **28** 1]
- [31] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [32] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics.* **14** 33

Calculation and analysis of interaction between characteristic functional group of persimmon tannin and metal ions*

Liu Zhi-Gao¹⁾ Chen Tao²⁾ Hu Chao-Hao¹⁾ Wang Dian-Hui¹⁾

Wang Zhong-Min^{1)†} Li Gui-Yin^{3)‡}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*)

2) (*School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*)

3) (*School of Life and Environment Sciences, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*)

(Received 19 November 2020; revised manuscript received 3 February 2021)

Abstract

Persimmon tannin has excellent adsorption efficiency of heavy metal ions, and epigallocatechin gallate (EGCG) is the key structural monomer of persimmon tannin to play its active role. In order to analyze the nature of the interaction between persimmon tannin and metal ions, in this paper the density functional theory (DFT) is used to calculate and analyze the interactions between EGCG and metal ions (Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , In^{3+} , Al^{3+} , Au^{3+}), from the respects of EGCG-metal complex configuration, Mayer bond order, natural population analysis, binding energy, and weak interaction. In this paper, the B3LYP combined with DFT-D3 dispersion correction method is mainly used. For metal atoms, the Lanl2dz basis set is adopted. For H, C and O atoms, the 6-311G (d, p) basis set is adopted for optimizing the structure, and the more accurate 6-311+G (d, p) basis set is selected for calculating the single point energy. At the same time, the study adds the SMD solvation model with water as the solvent. All calculations are done by using the Gaussian 09 package. The method of reduced density gradient function is used to study the weak interactions between EGCG and metal ions. The results of research show that EGCG- Fe^{2+} complex is adsorbed mainly by chelating bond. However, the EGCG adsorbs mainly Ag^+ , Hg^{2+} ions through electrostatic attraction. The configurations of the complexes show that In^{3+} , Al^{3+} and Au^{3+} ions with EGCG form unique “luminal structure” metal complexes, so there is not only electrostatic attraction, but also aromatic ring stacking between these three metal ions and D ring 4''O, 5''O. The calculated Mayer bond order indicates that the bond order of the composite bond is formed by Fe^{2+} ion and the EGCG is the largest in the seven metal complexes, and the bond order is formed by In^{3+} ion, and EGCG is smallest. The compound of Cu^{2+} ion and EGCG have chelation, electrostatic attraction and aromatic ring stacking. By observing the binding energy, it can be found that the more charges the metal ions have, the easier the charge transfer will be and the stronger the electrostatic attraction of EGCG may be. These results will provide enlightenment for further studying the mechanism of persimmon tannin's adsorption of metal ions.

Keywords: persimmon tannin, metal ion, absorb, density functional theory

PACS: 31.15.E-, 31.15.es, 31.70.-f, 31.70.Dk

DOI: 10.7498/aps.70.20201947

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51961010) and the Guangxi Key Research and Development Program, China (Grant Nos. Guike2018AB38016, GuikeAB18281013, GuikeAB16380278).

† Corresponding author. E-mail: zmwang@guet.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liguiyin01@guet.edu.cn