第10卷 无锡轻工业学院学报 Vol. 10
第3期 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY 1991 No. 3

综 述

食品科学与SHAB原则

倪静安

(化学与化学工程系)

60年代初提出的软硬酸碱(SHAB)原则是目前化学中概括事实颇多、应用范围颇广的一个经验规律。它已在有机化学、分析化学、催化化学、化学键理论等领域中得到了广泛的应用。探讨酸碱强度，并将SHAB原则向定量化推进，近年来也取得了长足的进展。鉴于酸碱反应、配合反应在食品领域中的广泛存在，也由于SHAB原则应用于地质学、生物化学、环境科学等领域的成功，运用SHAB原则处理食品、食品工业、营养与卫生等食品科学领域中的基本问题，将会提供某些有益的启示，而迄今为止国内外关于该主题的系统研究似尚未见报道，本文尝试作一研究探讨。

1 SHAB原则要点

1963年Pearson[1]将Lewis酸碱分为软硬两大类，并从经验总结出“软亲软、硬亲硬、软硬结合不稳定”的SHAB原则。

软的阳离子酸常具有较多的易于激发的d电子，软碱常有低的空轨道利于π反馈键的形成。一般说来，配体碱的软硬度主要取决于其给电子原子的电负性，硬度大小：As(电负性2.0)＜P(2.1)＜C(2.5)＜S(2.5)＜I(2.5)＜Br(2.8)＜Cl(3.0)～N(3.0)＜O(3.5)＜F(4.0)。某些正碳离子酸的硬度次序为$ph^{\oplus} > t\text{-}Br^{\oplus} > i\text{-}pr^{\oplus} > Et^{\oplus} > Me^{\oplus}$，这是因为烷基具有斥电子性，硬碱倾向于与硬酸反应，其结合主要为离子键；软碱倾向于与软酸反应，其结合主要为共价键。在动力学上硬一硬、软一软反应的活化能小，反应速度快。

2 SHAB原则在食品领域中的应用

食品以动物、植物为主要来源。在这些生物体内存在大量有机物，其分子内部多少含有可供孤对电子或氢键授受的基团，故都是Lewis碱。生物体内含有的金属离子是Lewis酸。

2.1 生物金属离子的软硬度

生物体为了特殊的生理功能需要各种元素，包括常量金属元素(K、Na、Ca、Mg)，微量金属元素(Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo)，其它至少为某些生物所需的痕量金属元素(V、Cr、Sn、Ni、Al)[2]。前10种称为生物金属元素，它们在分子、细胞、组织和器官等各个水平上起着重要的生理作用。其性质列于表1中。

本文1990年9月22日收稿。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1　人体中10种生物金属元素的性质[3]

性质	金属元素									
	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Cu	Mo	Zn
氧化态	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ/Ⅲ	Ⅱ/Ⅲ	Ⅱ/Ⅲ	Ⅰ/Ⅱ	Ⅴ/Ⅵ	Ⅱ
优势结合的给电子原子	O	O	O	O	O	N/O	N/O	S/N	S	S
配合物稳定性	差		较强		强					
自由态和配合态离子间交换速度	极快		较快		不交换					
位置	流动		半流动		固定					

一般来说，分子中任何碱性比-C-H更强的部分都可看作给电子体，生物体内可作给电子原子的有O、N、S、F、Cl、Br、I等，其中常见的O、N、S分别相应于硬碱、交界碱和软碱。大多数生物配体(氨基酸、多肽、蛋白质、聚核苷酸、核酸、羧酸酶、糖类、卟啉、维生素等)经常含有2种或2种以上的给电子原子，如O、N;O、S;S、N;S、S;O、O等，其硬度大致按下述次序递增：S、S<S、N<S、O～N、N<N、O<O、O。按照SHAB原则，硬酸金属离子优先与硬碱氧相配位，所形成配合物的稳定性随酸硬度的增加($M^+<M^{2+}<M^{3+}$、而增加，在体内金属离子也应从流动态变为半流动态和固定态的离子。交界酸金属离子优先与硬度适中的氮配位，配键共价成分增加使配合物在水溶液中较难离解，在体内这些金属离子应以固定状态存在。软酸Cu^+则应优先与软碱S配合，其配键共价成分更高，自然也应以固定状态存在于体内。必须指出，金属离子的软硬度还受其本身的形态及其周围环境的影响而变化。在水溶液中交界酸Zn^{2+}与硬碱H_2O结合水化，正电减少，而变为软酸。Mo(Ⅴ/Ⅵ)若以Mo^{5+}或Mo^{6+}存在，则因正电荷高、体积小、极化性小、难于变形，不易失去电子，故很硬。按SHAB原则它不会与软碱S结合，但事实上它以MoO_2^+或MoO_2^{2+}状态存在。两个氧原子的给电子作用，使Mo上正电大大减少，硬度下降，得以能与巯基-SH(软碱)牢牢结合。

2.2　生物金属离子的生物功能

生物金属元素在体内的重要功能主要有：

a.构成生物体的骨架物质　骨骼、牙齿中硬酸Ca^{2+}与硬碱OH^-、PO_4^{3-}结合形成$Ca(OH)_2\cdot 2Ca_3(PO_4)_2$。双壳贝类和蛋类外壳的主要成分是硬—硬结合的$CaCO_3$。

b.Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}等硬酸担负着维持体液渗透压平衡和电荷平衡的功能，它们与硬碱H_2O高度水合，对体内液体的转运、储留和排泄等起着重要的作用。

c.催化功能　Fe、Cu、Zn、Mo、Mn、Co等较软的过液金属是金属酶活性中心的组成部分，能催化多种生物活性物质的氧化、还原、脱氢、氧合、水解、水合、脱羧等反应。

d.具有生物蛋白体的作用，起运送、贮藏O_2，传递电子、贮藏金属的功能。

尽管生物体内反应非常复杂，构造极为精巧复杂的生物体系也自有其特有的问题，但生物金属离子和生物大分子配体间的作用仍然符合SHAB原则。某些蛋白质独特的生物功能可用SHAB原则获得满意的解释。血红蛋白要能携带、贮存氧，就要求硬碱O_2与血红素辅基中的交界酸Fe(Ⅱ)相结合而又不太牢固。Fe(Ⅱ)与卟啉环的4个N及蛋白质组氨酸的一个N结合后，分子体积显著增大，这5个N的给电子作用使Fe(Ⅱ)正电降低，分子易于变形而软化，

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

故能与O_2可逆结合，得以能完成载氧、贮氧的功能。

2.3 食品中微量元素的富集

动植物体内含有许多以S、N为给电子原子的软配体，能从其生存的自然环境中富集各种微量元素。分析V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Pb、U等在各矿床上部植物灰中的含量表明，这些元素可被富集100—1000倍。牛粪培养料中的Hg可被蘑菇所富集。用含Cr废水栽培的胡罗卜，含Cr量比正常灌溉的要高出10倍。植物叶片也有富集F的能力。已知有些生物能富集一些特殊的元素并加以利用。如牡蛎能富集它必不可少的Cd、Cu、Zn。一些海鞘能将痕量V富集100万倍。海蛰能富集海水中的B。海洋甲壳纲动物竟可将As浓缩330^0倍。Hg在人体内的累积是“软亲软”的实例。它被富集于甲状腺中(高达32.5μgHg/1g)，因为甲状腺中含有的大量软碱I^-能与软酸Hg^{2+}牢牢结合。Hg中毒者器官中软碱Se与软酸Hg常以1∶1的摩尔比共存。水体中Hg、Cd、As等通过“食物链”而在鱼体、贝类中富集、累积并进而危及食用者。金枪鱼含汞而本身未表现任何Hg中毒症状，现一般认为，其体内应存在某种消除Hg中毒的机制。金枪鱼含Se量也很高，且随含Hg量增加而增加，在高Hg范围内，Hg、Se的摩尔比接近1∶2，这表明软性的Se化合物能螯合软酸Hg(Ⅱ)，从而抑制了后者的毒害作用。烷基铅(主要是软酸四乙基铅)被加入汽油中作抗爆剂，汽车废气使附近种植的果蔬含铅量猛增，废气中软性的脂溶性含铅化合物可经皮肤、呼吸道、消化道进入脑、肝脏，并缓慢释出Pb^{2+}，对人产生毒害。

2.4 食品工业方面

白酒生产加浆用水硬度高时常产生白色沉淀，这是因为硬水中含有Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^-。这些硬—硬结合的盐类在比水软的乙醇溶剂中溶解度降低而逐渐析出。

酿制含CO_2的饮料，若采用含Ca、Mg、Zn、Fe高的原料及硬水时，充入CO_2后常显混浊。依据SHAB原则，可采用氨羧配合剂(如EDTA)或聚磷酸盐类降低原料中金属离子含量和水的硬度来解决。

微量的Fe、Cu、Mn、Cr、Ni、Pb能催化脂肪、油脂、蛋白质的氧化、酸败、变质。加入柠檬酸(阴离子为硬碱)、苹果酸、EDTA即可抑制、减缓这类氧化、变质过程。食品中痕量重金属离子能催化V-C的氧化过程，使食品食用价值迅速降低，加入少量EDTA可增加V-C的稳定性。

一种充气果冻采用海藻酸钠作胶凝剂，其长链形分子含有多个羧基(硬碱)，分散于海藻酸钠溶液中的颗粒状$CaCO_3$遇柠檬酸释出Ca^{2+}并产生CO_2，Ca^{2+}与海藻酸根“硬—硬结合”形成巨大立体网状的凝胶，将CO_2包裹在凝胶中即成充气果冻。

盐水方、圆火腿保水技术中常调节肉的pH到中性，以增加蛋白质的带电量，提高其保水性。目前在腌料中添加的低聚度磷酸钠盐(硬碱焦磷酸根、偏磷酸根、三磷酸聚根)混合物呈碱性，能提高pH值，且与肌肉中Mg^{2+}螯合，使蛋白质释出硬碱羧基，羧基之间的静电斥力作用使蛋白质结构松弛，增加了吸水性。

2.5 微量元素不足方面

有时生物出现某种疾病是由于缺少某些必要的微量元素[4]。核酸分子很大，比较软，常与V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn等作用。一旦缺少这些元素，就会影响核酸的代谢，并导致自发性味觉减退(缺少Zn、Cu)、糖尿病(缺少Cr)等疾病。交界酸Zn^{2+}是很多蛋白质、核酸合成酶的构成成分或酶的激活剂。缺Zn会引起免疫功能下降、生长发育障碍。Zn的生物

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

可获量，动物性食物要比蔬菜类食物大，这可能与其中存在人易吸收的Zn配位基有关。从人乳中比从牛乳中可摄取较多的Zn，据认为也就是由于存在这种配位基所造成的[5]。谷物中的植酸盐(较硬)能与Zn^{2+}结合而降低Zn的生物利用率。肠吸收Zn的能力看来与金属硫因有关，它能螯合粘膜细胞中多余的Zn[6]。

2.6 有毒金属元素方面

较软的Hg、Pb、Cd对含N、S的生物配体有很大的亲和力，往往可与蛋白质的许多基团作用而对生命体系产生毒害。有机汞化合物(如烷基汞)中烷基的斥电子性使其比Hg(Ⅱ)Hg(O)更软、毒性更大，它们与广泛存在于蛋白质中的胱氨酸二硫键(软碱)和半胱氨酸巯基(软碱)牢牢结合，对一切细胞均显示毒性。甲基汞和巯基自蛋白反应的$\log K=22$，和半胱氨酸反应的$\log K=15.7$，和含氮给予体的甘氨酸的$\log K=7.88$，是"软亲软"的体现。烷基汞在软性溶剂脂中的溶解度很大，因为溶质、溶剂的极性与其软硬度有关，强极性的溶剂较硬，弱极性的溶剂较软。极性相近者易相溶也体现了软、硬分别相亲的原则。

典型软酸Cd^{2+}能与蛋白质半胱氨酸巯基结合，它的电子构型与Zn^{2+}相同能从许多锌酶中把交界酸Zn^{2+}不可逆地置换出来，改变锌酶参与的反应，引起毒性表现。Cd的毒性和Cd、Zn含量比值有关。一般认为Cd是Zn的代谢拮抗物。Cd^{2+}与Zn^{2+}争夺软碱巯基，在肝、肾中与巯基组氨酸三甲基金属盐稳定结合，因此Zn^{2+}可治疗Cd^{2+}引起的高血压症。Zn在抗Cd中毒方面的防护作用，已成为人们研究的课题。

交界酸Pb^{2+}与酶中的巯基及蛋白质中的含N基团配位，阻碍血红素的生物合成、引起血液代谢障碍。Pb^{2+}及$(C_2H_5)_4Pb$也阻碍氨基酸掺入蛋白质，促进t-RNA的水解，影响蛋白质合成。膳食缺Fe和Cr，可使Pb^{2+}的毒性增加。Pb^{2+}与硬碱PO_4^{3-}形成不溶性配合物，在PO_4^{3-}过量时，形成带负电荷的胶体，能吸附蛋白质、氨基酸形成溶胶，红细胞在表面吸附这种胶体，离子Pb进入细胞内并与细胞内配体作用，抑制δ-氨基乙酰丙酸脱水酶的活性。

硬酸UO_2^{2+}中毒引起的损伤主要在肾近曲小管细胞，它在血液中很快与硬碱CO_3^{2-}及血清蛋白的羧基结合，碳酸盐在肾近曲小管液内酸化，离解释出UO_2^{2+}离子。

长期摄入过量Al，可引起老年性痴呆[7]。Be^{2+}能与Mg^{2+}竞争，取代Mg(Ⅱ)一激活酶中的Mg^{2+}，Be^{2+}的电荷/半径比较Mg^{2+}大，硬度较Mg^{2+}高，与酶的结合力较Mg^{2+}强，从而阻断Mg(Ⅱ)一激活酶的活力。Be^{2+}对含氧硬配体羟基、磷酸根有较高的亲和力，进入血浆后首先与它们生成不溶性的硬一硬结合胶状物，这是Be^{2+}进入血液后迅速被网状内皮系统吸收的原因。

微量元素毒性的致毒机理十分复杂。其毒性及生物可用性与配体的性质及金属元素的存在形态有关，极稳定的金属配合物可能不与生物体系反应而无毒，但若为必需金属元素时，则由于生成稳定配合物而变得不能利用。游离的金属离子和不稳定的配合物可能是高毒性的。致毒作用可能是通过这些有害金属与重要的生物受体必需元素之间的竞争而造成的。除硬碱F^-外，硬酸Al^{3+}通常与硬碱OH^-结合。正常pH值下，胶态氢氧化铝对鱼无毒。当水质pH<6时，Al即转化为可溶的有毒形态$Al(OH)_2^+$，将与鱼腮粘液作用，阻碍必需元素O、Na、K通过生物膜的正常转移，造成鱼类死亡。水中游离重金属离子对鱼类是最毒的形态，而溶解的强配合物或与胶体相结合的形态则是无毒的。水中腐植酸含量的增加，可与重金属结合而大大降低其毒性。As、Be、Cd、Cr、Co、Zn、Pb、Ni、胶体Ag、$CuSO_4$、氯酸钠、稀土及某些钛的化合物均可致癌[8]。香烟中所含的As、Co、Cd可引起睾丸癌。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

考虑金属离子半径及软硬度、卟啉环的半径及其给电子原子N(交界碱)，交界酸Ni^{2+}、Co^{2+}(半径0.72Å，0.74Å)能将硬酸Mg^{2+}(0.65Å)，交界酸Cu^{2+}(0.72Å)能将交界酸Fe^{2+}(0.76Å)从卟啉中取代出来，从而影响镁卟啉、铁卟啉的正常生理功能。这种拮抗作用很易从SHAB原则得到理解。碳酸酐酶、羧肽酶等锌酶，其Zn(Ⅱ)可被Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)置换，这也是因为它们均是交界酸，而其离子半径和电子结构又很相似的缘故。

3 SHAB原则在营养与卫生学中的应用

3.1 营养学方面

饮食中若考虑酸碱软硬的因素，能提高某些营养要素的吸收或抑制某些有害成分进入人体。

植物性食物中的Fe主要以不易被人体吸收的硬一硬结合的难溶性氢氧化物聚合物存在。在胃酸、食物中有机酸的作用下，更硬的酸H^+与硬碱OH^-结合成水，而使Fe的氢氧化物溶解。缺铁性贫血时除可直接在膳食中补铁外，也可多吃些富含V-C的食物。因V-C除可将Fe^{3+}还原成Fe^{2+}(交界酸)外，作为分子体积较大的较软的碱，它可与Fe^{2+}结合成可溶性配合物，并帮助穿过粘膜细胞壁，从而有助于离子铁的吸收。血红蛋白、肌红蛋白中的Fe为血色素型Fe，能以卟啉铁的形式直接被肠粘膜上皮细胞吸收，吸收率比离子铁高。动物性食物中的Fe一般比植物性食物中的Fe易吸收。人乳中Fe含量虽比牛乳低，但大多与蛋白质结合成可溶性螯合物而较易吸收，其生物利用性高。肉类蛋白质、氨基酸、糖类、V-C、柠檬酸等都是促进Fe吸收的软硬适当的螯合剂。乳糖、V-D与Ca形成了低分子量可溶性配合物，而有利于Ca的吸收。蛋白质消化释出的氨基酸与Ca生成可溶性钙盐，故膳食蛋白质供给充足有利于Ca的吸改。

饮食卫生与习惯也影响人体对营养素的吸收。膳食组合不当，会大大降低营养价值。谷物、蛋黄中的磷酸盐(硬碱)，菠菜中的草酸盐(硬碱)、茶叶中的鞣酸盐、添加剂EDTA以及碳酸盐、纤维组分可与Fe、Ca、Mg、Zn等生成难溶或难离解的化合物，降低这些元素的生物利用性。谷类、硬果、豆类含有较多植酸盐(较硬)，可与Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}形成不溶性植酸盐，特别是Zn^{2+}在小肠上端pH条件下能形成极难溶的植酸盐。谷类进行适当加工处理，如面团发酵，两天后植酸含量可减少85%。柿中的单宁为多羟基硬配体，易与硬酸Fe^{3+}结合，故缺铁性贫血者不宜食用。空腹食柿，单宁也易与胃酸结合成胃石。富含纤维的黄豆、菜花、菠菜等若和酸奶、乳酪、牛奶一起进食，可阻止Ca的吸收。少量Ca^{2+}通过与磷酸根竞争而提高Fe的摄取，但大量Ca^{2+}则因竞争结合部位反而抑制Fe的摄取。

某些元素因外层电子结构相近，软硬度相当，能发生相似的化学反应而争夺共同的作用物，产生拮抗作用。进食瘦肉，交界酸Zn^{2+}的摄入量增加，交界酸Cu^{2+}的吸收效率会下降。若要阻止Pb^{2+}的吸收，可摄入同为交界酸的Zn^{2+}。

肉等蛋白质消化后可形成易使动脉硬化、变窄的巯基丁氨酸，而软碱V-B却可以和它作用。Cr(Ⅵ)剧毒，是一种强致癌物，据称含有多个氧原子的配体V-C对硬酸Cr(Ⅵ)有某种疗效。

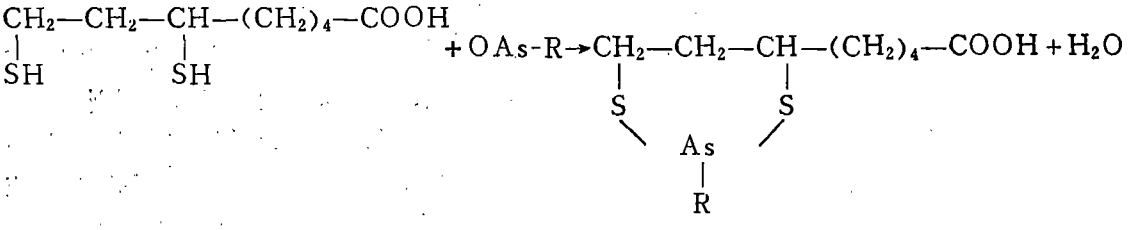
3.2 食品卫生学(其它毒物中毒)方面

CN^-、CO、As_2O_3、马钱子碱等毒物的作用也体现了SHAB原则。前述交界酸Fe^{2+}形

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成卟啉类配合物后软化，结果软碱CO、NO等与其软度更为匹配，可生成更稳定的配合物，导致血红素失去载O_2功能，引起窒息死亡。O_2、CO、NO对血红蛋白的亲合力大小之比为1:20—40:10^6，与其软度大小相应。CN^-很软，易与体内Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{2+}等形成相当稳定的配离子，而引起微量元素失调及中毒。苦杏仁、木薯中毒是其所含氰甙被食物中的酶分解放出了HCN。CN^-能与细胞色素氧化酶中的Fe结合，使其不能传递电子，机体陷于窒息状态。尼古丁在体内结合成亚硝基碱，1,1-二甲基肼等与体内各种酸结合，可引起大肠癌。胺和亚硝酸盐结合成的交界酸—碱衍生物，能引起细胞突然变异，有强致癌作用。

As可与细胞内酶蛋白巯基结合而使之失去活性，引起细胞死亡。As^{3+}及AsH_3在体内转化为有机砷酸盐R-AsO，分子尺寸加大而成为软酸，它仍与软配体二巯基辛酸作用[8]，引起硫辛酸的活性抑制，减少丙酮酸氧化，导致丙酮酸盐在血液中的积累和呼吸作用的减弱。



3.3 环境卫生方面

Se有抗癌防癌作用[9]。许多调查研究表明缺Se地区或血Se水平低的人群癌症发病率高。Se的抗癌原理可能是Se为谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的组成部分。我国克山病流行区居民主粮、头发、全血及尿中Se含量都低于非流行区，全血中GSH-Px活力下降。如Se过多，动物会患蹄溃疡、脱角、掉毛等病症。Se主要在十二指肠中被吸收，进入淋巴后可能同蛋白质结合，替换结构类似的S，形成硒代胱氨酸和胱硒醚，有人认为是Se替换了胱氢酶中的-SH而妨碍细胞的氧化过程。

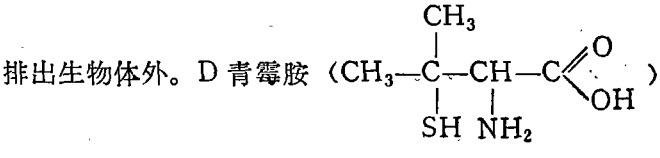
人体摄F过多会引起氟中毒(Fluorosis)，出现“氟斑牙”。因为硬碱F^-与硬酸Ca^{2+}相亲生成CaF_2，使Ca、P比例失调，破坏了牙齿中磷酸氟钙盐和氟磷灰石。适量F则能预防龋齿，这是它作为硬碱取代了珐琅质部分羟磷灰石中的硬碱OH^-：

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+2F^-\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2+2OH^-$$

因而可增强对口腔微生物形成的酸的抵抗力，不易被侵蚀而造成龋齿。低F区常见的老年性骨质疏松，若服用适量NaF，可使尿钙排出下降，减轻症状。近年来动物实验发现F可加速伤口愈合，促进Fe的吸收，可能是形成稳定易溶的FeF_6^{3-}(硬—硬结合)的缘故。

3.4 金属元素中毒的解除方面

SHAB原则在选择金属元素中毒的解毒时很有指导意义。

二巯基丙酮含有软性的巯基，作为解毒剂可以除去软碱Au(Ⅰ)、Hg(Ⅱ)、Hg(Ⅰ)，有时也用于急性As、Sb、Pb中毒的治疗。各种氨羧配合剂广泛用于金属中毒的解除。EDTA既可与硬酸U(Ⅵ)、Pu(Ⅳ)、V(Ⅱ)，又可与交界酸Pb(Ⅱ)、Co(Ⅱ)结合成相当稳定的可溶性配合物而排出生物体外。D青霉胺（）具有S、N、O等给电子原

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

子，故是Hg(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Au(Ⅰ)、Pb(Ⅱ)的有效解毒剂。考虑到硬酸Sr^{2+}的离子直径(2.26Å)与含有多个O原子的穴醚[2,2,2]的腔径(2.8Å)大小十分匹配，后者作为Sr^{2+}的解毒剂不难理解。人、马体内所含的硫因蛋白含有26个－SH，能同时有效捕集9个重金属离子，如Cd、Hg、Cu等，故它是存在于这些生物体内的一种天然解毒剂。含有给电子O原子的去草铁铵，可以除去体内过量的Fe(Ⅲ)。As中毒者急救治疗常在洗胃后立即服用解毒剂氢氧化铁，它可与As_2O_3结合成不溶性砷酸铁，从而防正砷化物的吸收。

药物在体内的吸收也符合SHAB原则。四环素抗生素有三个可解离的硬碱基团，可与硬酸Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}稳定结合成盐。因此四环素与Ca、Mg、Al盐一起服用时在胃中的吸收会被延缓。

4 SHAB原则的分子轨道诠释

SHAB原则从酸碱二方面考察反应性能，联系并解释了化学及自然界中的许多事实，获得了成功，但目前尚未对其软硬度建立起严格的定量依据。不少人致力于将这一原则向定量化推进。戴安邦提出了酸碱软硬度的势标度及相亲强度的概念[10]。Parr等提出了Lewis酸碱绝对硬度的概念[11]。Klopman利用量子力学微扰方法研究软硬酸碱，认为Lewis碱的反应性质主要决定于其最高已占分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)，Lewis酸的反应性质主要决定于其最低未占分子轨道(Lowest Uuoccnpied Molecular orbital, LUMO)，从而对酸碱软硬度的本质作了较好的理论说明，为解释硬一硬和软一软相互作用的离子—共价二重性，并在化学及与之相关的各个领域中广泛应用SHAB原则提供了理论基础。

当Lewis酸碱接近时，两者的MO发生微扰，使轨道能量发生改变。其总微扰能被认为是由两种效应结合产生的：a.在没有电子转移的情况下由于离子键合而发生的电荷制约反应；b.形成共价键合时的部分电荷转移效应。

A:B加成物的波函数可表示为：

$$\Psi_{AB}=a'\Psi_A+b'\Psi_B \tag{1}$$

Ψ_A、Ψ_B分别为A、B:波的函数，a'、b'为权重系数。应用二级微扰理论于方程(1)，得总微扰能：

$$\Delta E=-\frac{q_s q_t e^2}{R_{st}\varepsilon}+2\sum_m\sum_n\frac{(C_s^m C_t^n\beta_{st})^2}{E_m^*-E_n^*} \tag{2}$$

式中q_s为B:的授电子原子S的电荷密度，q_t为A的受电子原子t的电荷密度e,为电子电荷，R_{st}为原子s、t间的距离，ε为溶剂介电常数，β为共振积分，C_s^m为S原子的供电子轨道m的系数，C_t^n为t原子的受电子轨道n的系数，E_m^*为考虑溶剂影响后m全充满轨道在A场中的能量，E_n^*为考虑溶剂影响后的空轨道n在B:场中的能量，第一个加和为对B:的所有参与反应的轨道加和，第二个加和为对A的所有参与反应的轨道加和，系数2是考虑反应时传递了二个电子。方程(2)第一项反映了A:B键中离子性成分的强弱，第二项反映了A:B键中共价性成分的强弱。

对反应 $\Psi(A,\ B)\rightarrow\Psi(A^-B^+)$

E_0 E_1

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中$\Psi(A,B)$为A与B:静电作用的波函数，$\Psi(A^-B^+)$为一个电子从B:传给A后的波函数。其能量变化

$$E_1 - E_0 = I_{(B)} - A_{(A)} = -E_{HOMO(B)} + E_{LUMO(A)}$$

式中$I_{(B)}$为B:的离解能，$A_{(A)}$为A的亲和能。所以A:B键的性质决定于Lewis酸A的最低空轨道能级和Lewis碱B:的最高全充满能级的高低。

当硬酸、硬碱相互作用时，$E_m^* - E_n^*$相差较大，配体电子就难以进入金属原子的空轨道，方程(2)第一项起主导作用，反应的微扰能取决于配体和金属原子的总电荷，从而发生电荷制约反应，即生成离子型配合物(图1(a))。

当软酸和软碱相互作用时，E_m^*和E_n^*比较接近，前沿分子轨道间的相互作用变得重要起来，方程(2)第二项起主要作用，酸碱之间就有显著的电荷转移，发生部分电荷转移反应，MO发生重迭，生成共价型配合物(图1(b))。

可见只有硬一硬、软一软这两种相互作用导致高的活性，可以生成稳定的酸碱配合物。

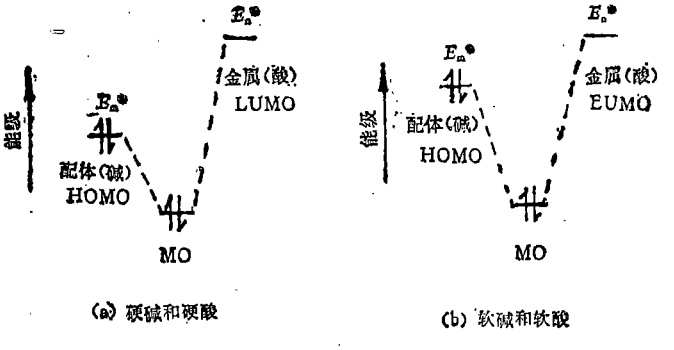


图 1　酸碱生成二种键型配合物的MO示意图

致　　谢

本文承蒙顾学成、樊文询副教授审阅指正，谨致谢意。

参　考　文　献

1 Pearson R G. J Am Chem Soc, 1963; 85: 3533
2 Harrison P M and Hoare R J. Metals in Biochemistry. Chapman and Hall, 1980: 1
3 Williams D R. Chem Rev, 1972; 72(3): 203
4 Mertz W. Science Year, 1973; 93
5 Eckhert C D, et al. Science, 1977; 195: 789—790
6 Richards M P, Cousins R J. Fed Proc, 1977; 36: 1106
7 Doniet V D, et al. Life Science, 1980; 27: 1
8 Goyer R A, Mehlman M A. Toxicology of Trace Elements. John Wiley & Sons, 1977; a 275—282, b 15
9 Wortzmen M S, et al. Cancer Res, 1980; 40:2670
10 戴安邦.化学通报, 1978; (1): 26
11 Parr R G and Pearson R G. J Am Chem Soc, 1983; 105: 7512

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net