

稀土金屬離子之 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸鉗合物

鄭 惠 華 董 一 致

私立臺北醫學院生化學科

摘要 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸 (3-(3,4-dihydroxy phenyl)-L-alanine) 之酸解離常數及其與 La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) 及 Er(III) 等所生成之鉗合物生成常數, 以利用電位能測定法在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 二氧陸園 (dioxane)-水 (1:1 v/v) 之介質中測定。

實 驗 部 份

一、試 劑

1. 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸^{1,2}
2. 稀土金屬化合物為 Fluka AG, Buchs SG 之出品, 純度 99.9%, 首先配成約 0.01 M 之稀土過氯酸化合物溶液, 然後以重量分析法標定其正確濃度。
3. 用試藥級 NaOH 配成不含 CO_2 之 0.1 N NaOH 溶液, 其溶液以再結晶之 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 標定。
4. 用試藥級 HClO_4 配成約 0.01 N HClO_4 溶液, 然後以 0.1 N NaOH 標準溶液標定。
5. 氮之純化, 使其通過 Fieser's 溶液³, 並於引入滴定容器前使之通過 1:1 v/v 二氧陸園-水混合溶液。
6. 1,4-二氧陸園 (1,4-dioxane)⁴ 使用 Wako Pure Chem. Ind., LTD 之出品。利用 Na 絲還原, 加以 24 小時之迴流, 並分餾蒸出二氧陸園, 以碘化鉀酸性溶液檢驗過氧化物之存在。

二、裝 置

1. 滴定於雙壁派來克斯容器中實施, 滴定溶液以恆溫槽保持 25°C 。
2. pH 之測定使用 Horiba Instruments Inc. 出品之 pH 計, 配以玻璃甘汞電極。
3. 以塑膠蓋覆住滴定容器, 塑膠蓋上鑽有八個洞, 於兩個洞中放入 10 ml 滴管, 兩個當為氮氣之出入口, 兩個放入電極, 一個插入溫度計, 另一則放有玻璃棒可移去滴管先端之液滴。
4. 用磁攪拌器加速液體之混合, 液體上方保持充滿氮氣之狀態, 另外使用自動滴管以避免 NaOH 溶液與大氣相接觸。

三、步 驟

1. 酸之解離常數

秤一定量之 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸置於滴定容器中, 加入 50 ml 之 HClO_4 標準溶液與 50 ml 二氧陸園, 通入不含 CO_2 之氮氣於溶液中 5~10 分鐘, 藉以驅去溶液中之空氣, 保持 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 而以 NaOH 標準溶液滴定之。

滴定時, 每次加入 0.1 至 0.2 ml NaOH 溶液, 到 pH 值改變很快時, 則每次加入更小體積之 NaOH 溶液, 並每次加入相等體積之二氧陸園以保持二氧陸園與水之比值成為定值。

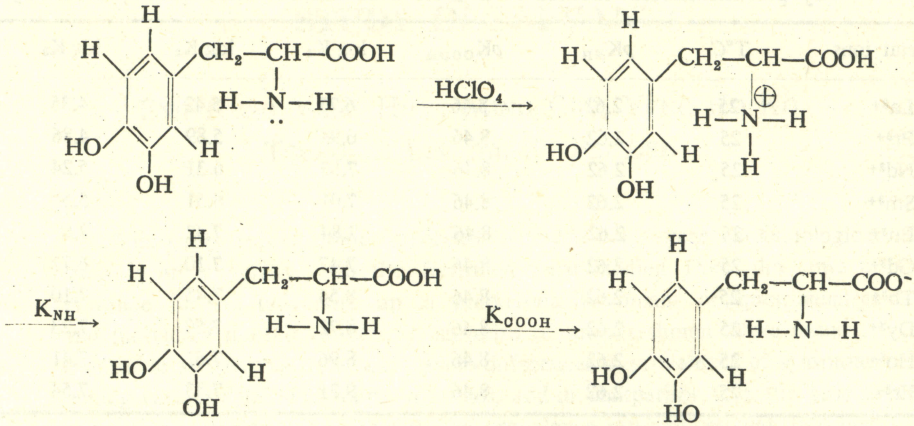
每次滴定後, 測出 pH 值, 不含 CO_2 之氮氣於全部實驗過程均必須維持。

2. 鉗合物之生成常數

秤一定量之 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸置於滴定容器中, 加入 50 ml 之 0.01 N HClO_4 溶液與 50 ml 二氧陸園, 然後加入 5 ml 定濃度之稀土金屬過氯酸化合物溶液, 此溶液亦須通入以不含 CO_2 之氮氣, 飽和約 5~10 分鐘, 然後於 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下, 依照上法相同的操作過程。

四、酸解離常數之計算

3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸之解離平衡可以下式表示之。



K_{NH} 及 K_{OOH} 可以下式計算之

$$K_{NH} = \frac{[H^+]\{T_R + [H^+] + [Na^+] - T_A\}}{T_A - [H^+] - [Na^+]}$$

$$K_{OOH} = \frac{[H^+]\left\{[Na^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right\} - T_A}{T_R + \frac{K_w}{[H^+]} + T_A - [Na^+]}$$

式中

- T_R : 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸之總濃度即等於 $[H_2R^+] + [HR] + [R^-]$
- T_A : $HClO_4$ 之總濃度
- $[Na^+]$: $NaOH$ 之總濃度

25°C 時，在二氧陸圖-水 (1:1 v/v) 之介質中，所測定之 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸之酸解離常數為 $pK_{NH}=2.62$ 和 $pK_{OOH}=8.46$ 。

五、鉍合物生成常數之計算

三價稀土金屬離子與 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸所成之鉍合物設 K_1, K_2, K_3 為 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸鉍合物之逐步生成常數， T_{HR} 為 3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸之總濃度。

又 n : 與三價稀土金屬離子結合之配位體之平均數

- $[R^-]$: 配位體之濃度
- T_m : 稀土金屬過氯酸化合物之總濃度
- S : $T_{HR} + T_A + [OH^-] - [H^+] - [Na^+]$

則由下式可計算 \bar{n} 與 $[R^-]$

$$\bar{n} = \frac{1}{T_m} \left\{ T_{HR} - S \left(\frac{K_{NH} + [H^+]}{K_{NH} + 2[H^+]} \right) \right\}$$

$$R = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OOH}}{[H^+]\{K_{NH} + 2[H^+]\}}$$

在 $\bar{n}=0.5, 1.5$ 和 2.5 時，3-(3,4-二羥苯基)-L-胺基苯酸鉍合物之逐步生成常數之對數值， $\log K_1, \log K_2, \log K_3$ 可由 \bar{n} 對 $p[R^-]$ 之圖形求出。測定結果綜合於表一。

Table 1. Rare earth metal chelate formation constants with
3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine[by potentiometrical method at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in dioxane-water (1:1 v/v) media]

Metal ions	T°C	pK _{NH}	pK _{OOH}	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log β ₃
La ³⁺	25	2.62	8.46	6.73	5.42	4.35	16.50
Pr ³⁺	25	2.62	8.46	6.94	5.89	4.86	17.69
Nd ³⁺	25	2.62	8.46	7.03	6.31	5.24	18.58
Sm ³⁺	25	2.62	8.46	7.01	6.51	5.5	19.02
Eu ³⁺	25	2.62	8.46	7.84	7.42	7.0	22.26
Gd ³⁺	25	2.62	8.46	7.47	7.10	6.72	21.29
Tb ³⁺	25	2.62	8.46	8.54	7.45	7.10	23.09
Dy ³⁺	25	2.62	8.46	8.72	7.50	7.23	23.45
Ho ³⁺	25	2.62	8.46	8.96	7.62	7.41	23.99
Er ³⁺	25	2.62	8.46	9.31	7.83	7.54	24.68

討 論

1. 實驗之結果，最大之 \bar{n} 值約為 2.5，因此 1:3 錯鹽生成之假設可成立。
2. 生成常數隨離子半徑之減少而成規律性的增加，唯有 Gd(III) 之錯鹽較由簡單離子觀點所推論者稍不安定。
3. 通常，金屬之 $\log K_1 > \log K_2 > \log K_3$ ，而此三常數之相差並不大，由此可知生成各種錯鹽之趨勢幾乎相等。

誌謝 本研究承蒙臺大化學系張若旭教授鼎力協助，利用其實驗室之儀器得以順利完成，著者謹誌謝忱。

參 考 文 獻

- (1) E. R. Miller, *J. Biol. Chem.*, **44**, 481 (1920).
- (2) C. R. Harington and S. S. Randall, *Biochem. J.*, **25**, 1028 (1931).
- (3) L. F. Fieser, "Experiments in Organic Chemistry", Heath and Co., N. Y. pp. 348-349.
- (4) B. F. Pease and M. B. Williams, *Anal. Chem.*, **31**, 1044 (1959).

The 3-(3,4-Dihydroxy Phenyl)-L-Alanine Chelates
of Some Rare Earth Metal Ions

Huey-Hwa Cheng and Yih-Chih Tung

Department of Biochemistry, Taipei Medical College

The dissociation constants of 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-L-alanine and the formation constants of its chelates with La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) and Er(III) have been determined potentiometrically in 1:1 v/v dioxane-water medium at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.