

27. G. PORCELLI e A. GAUDIANO. — Studio sulla formazione di complessi fra lo ione uranile ed alcuni aminoacidi.

Riassunto. — Sono stati studiati potenziometricamente e spettrofotometricamente i complessi tra ione uranile e alcuni aminoacidi.

A valori di pH inferiori a 3, lo ione uranile forma complessi con la glicina, l'alanina e la prolina. I valori dei pK di instabilità sono, rispettivamente, 10,10, 10,14 e 10,78. Il grado medio di complessazione è 1.

Summary. — The authors have studied potentiometrically and spectrophotometrically the complexes between uranyl ion and some amino acids.

At pH values below 3, uranyl ion forms complexes with glycine, alanine and proline. Instability pK values are 10,10, 10,14 e 10,78 respectively. The average complexation degree is 1.

Sono noti numerosi complessi formati dallo ione UO_2^{++} con vari leganti, sia inorganici che organici. In parecchi di tali casi è stata anche studiata quantitativamente la formazione di questi complessi; la letteratura riporta i valori delle costanti di instabilità dei complessi dello ione uranile con gli ioni Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, CNS^- , con alcuni acidi organici (glicolico, kojco, salicilico, citrico etc.) e con alcune basi organiche (8-idrossichinolina, 8-idrossi-7-metilchinolina, 8-idrossichinazolina, 8-idrossicinnolina, 5-idrossichinossalina etc.) ⁽¹⁾.

Non esistono invece in letteratura riferimenti a complessi fra UO_2^{++} e amminoacidi, salvo alcuni formati fra UO_2^{++} , aldeide salicilica e diversi amminoacidi ⁽²⁾; esiste pure un breve cenno ad un complesso tra UO_2^{++} e glicina ⁽³⁾.

Data la facilità che hanno gli amminoacidi a formare complessi e dato anche l'interesse biologico di questi, si è voluta saggiare la capacità dello ione uranile a complessare alcuni amminoacidi.

Misure spettrofotometriche preliminari hanno mostrato che, a pH costante (1,50), gli amminoacidi hanno sullo spettro di assorbimento del nitrato di uranile un effetto ipercromo ed un leggero effetto batocromo; inoltre essi hanno una certa tendenza involutiva sulla struttura fine dello spettro.

In Fig. 1 sono riportati gli spettri che si ottengono in presenza di tre diverse concentrazioni di alanina. Dato che simili variazioni spettrali si ottengono, in maggiore o minor misura, con tutti gli ammino-

acidi, è lecito dedurne che questi sono tutti capaci di formare complessi con lo ione uranile.

Per semplicità, abbiamo limitato lo studio quantitativo dei suddetti complessi a due amminoacidi monoammino-monocarbossilici (glicina e alanina) e ad un imminoacido (prolina). A tale scopo ci siamo serviti del metodo potenziometrico di misura del pH, già applicato in vari

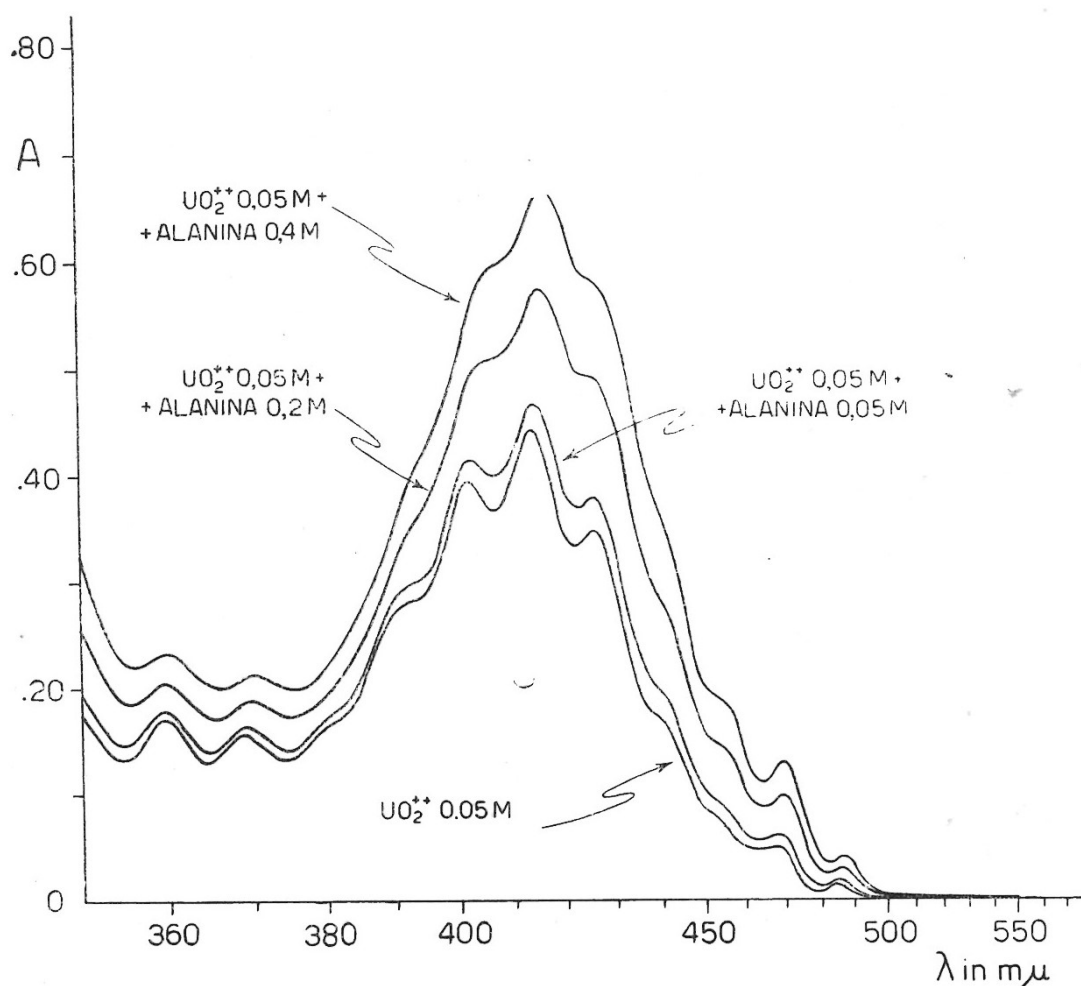


Fig. 1 - Spettri di assorbimento a pH 1,50 e forza ionica 3.10^{-2}

lavori, specialmente in quelli classici di SCHWARZENBACH (4). Come è noto, questo metodo consiste essenzialmente nell'istituire una competizione per il legante fra lo ione metallico e lo ione idrogeno. Note le costanti di dissociazione del legante, si può calcolare la quantità di legante libero nei suoi vari gradi di protonazione, e quindi la quantità legata al metallo, da cui si deduce il grado medio di complessazione.

Nel caso dello ione uranile, questo metodo è applicabile in forma semplice solo a pH bassi (per lo meno minori di 3,5), dove si può ritenere trascurabile l'idrolisi dello ione UO_2^{++} ; pertanto i dati qui esposti si riferiscono prevalentemente a soluzioni fortemente acide, spesso ottenute mediante aggiunta di acido minerale.

In queste condizioni il grado medio di complessazione tra ione uranile ed ognuno di questi amminoacidi è prevalentemente 1. Si è ammesso nella valutazione dei dati sperimentali che il legante vero e proprio sia l'anione dell'amminoacido (glicinato, alaninato e prolinato), cioè si è supposto che si possa trascurare la formazione di acido-complessi e la formazione di complessi polinucleari, in accordo anche con i dati della letteratura, da cui sembra risultare che l'uranile a questi pH non abbia grande tendenza a formare specie polinucleari.

PARTE SPERIMENTALE

Tutte le sostanze usate erano prodotti Merck puri per analisi. Il titolo della soluzione madre di nitrato di uranile è stato determinato per via gravimetrica (calcinazione e pesata come U_3O_8).

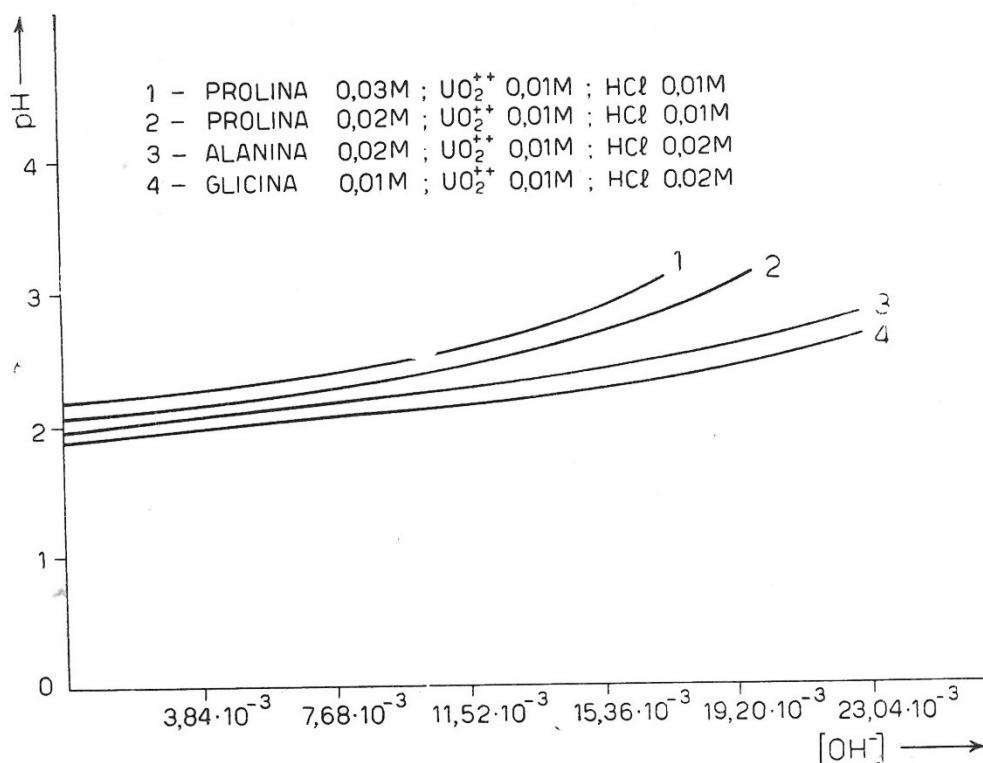


Fig. 2. - Titolazioni potenziometriche.

Le misure spettrofotometriche sono state eseguite con lo spettrofotometro registratore Beckman DK-2.

La soluzione di NaOH 0,1920 N è stata titolata potenziometricamente e controllata volumetricamente.

Le soluzioni in esame sono state preparate per diluizione di quantità note di UO_2^{++} , amminoacido ed acido cloridrico, mantenendo costante la forza ionica ($3 \cdot 10^{-2}$) con aggiunta di quantità opportune di nitrato di potassio.

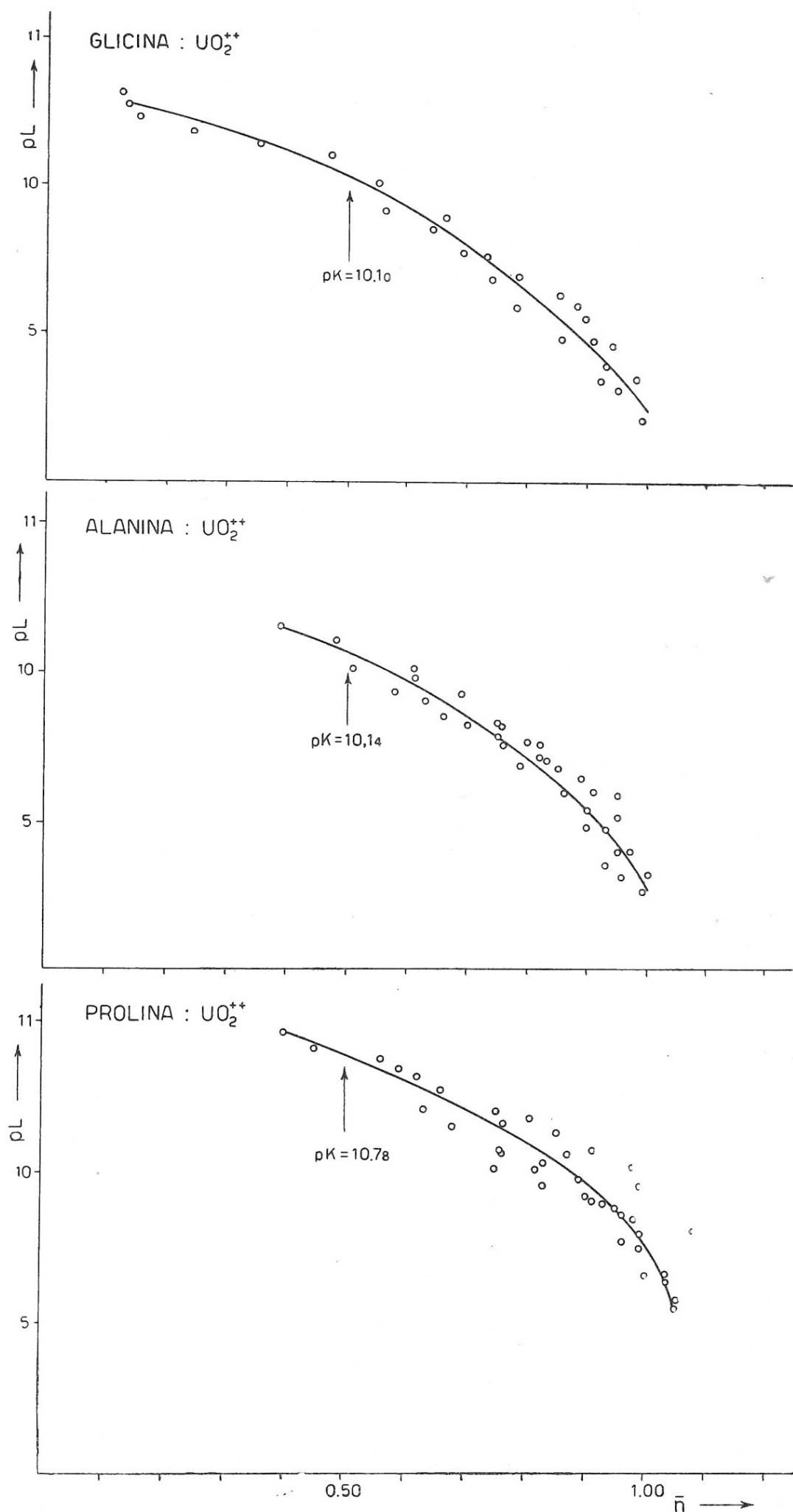


Fig. 3. - Deduzione grafica del pK di instabilità ($pK = pL$ per $\bar{n} = 0,5$).

Tutte le titolazioni potenziometriche sono state eseguite con pH-metro Jonosis, alla temperatura di 25° C.

Le soluzioni di nitrato di uranile di partenza erano per lo più addizionate con quantità note di acido minerale, in seguito alle quali l'ambiente risultava modificato in modo da rendere più difficile l'idrolisi dello ione uranile.

Nella Fig. 2 e nella Tab. I sono riportati i valori ottenuti da alcune tipiche titolazioni potenziometriche e dai relativi calcoli. Dalla Fig. 3 si desumono graficamente i valori di pK, secondo il metodo di BJERRUM (5).

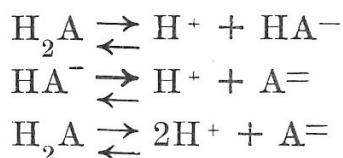
Riportiamo appresso il significato dei simboli usati nella Tab. I, rimandando, per maggiori chiarimenti, ai lavori di BJERRUM e di SCHWARZENBACH.

a = concentrazione degli ioni idrogeno combinati =

$$= [\text{H}^+]_{\text{totale}} - [\text{OH}^-]_{\text{aggiunto}} - [\text{H}^+]_{\text{misurato}};$$

$$b = [\text{H}^+]_{\text{mis.}} \cdot \gamma_1 + 2 [\text{H}^+]_{\text{mis.}}^2 \cdot \gamma_2 \quad \text{dove } \gamma_1 \text{ e } \gamma_2$$

sono le costanti di protonazione ricavate dai seguenti equilibri:



le cui costanti sono, rispettivamente, K_1 , K_2 e $K = K_1 K_2$;

$$\gamma_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} = \frac{1}{K_2}$$

$$\gamma_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2[\text{A}^-]} = \frac{1}{K_1 K_2}$$

$$[\text{L}] = \frac{a}{b} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{tot.}} - [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_{\text{mis.}}}{[\text{H}^+]_{\text{mis.}} \cdot \gamma_1 + 2 [\text{H}^+]_{\text{mis.}}^2 \cdot \gamma_2} =$$

= concentrazione del legante al grado minimo di protonazione;

pL = $-\log [\text{L}]$;

c = $[\text{L}] \cdot (1 + [\text{H}^+]_{\text{mis.}} \cdot \gamma_1 + [\text{H}^+]_{\text{mis.}}^2 \cdot \gamma_2)$, = concentrazione dell'amminoacido non complessato. Infatti, noto $[\text{L}]$, si può calcolare la somma

di $[\text{L}][\text{HL}]$ e $[\text{H}_2\text{L}]$ cioè $\sum_0^p [\text{H}_p \text{L}]$, concentrazione del legante libero,

che risulta uguale al prodotto $[\text{L}] \cdot (1 + [\text{H}^+]_{\text{mis.}} \cdot \gamma_1 + [\text{H}^+]_{\text{mis.}}^2 \cdot \gamma_2)$;

d = concentrazione dell'amminoacido complessato, ricavato per differenza fra il totale e quello libero;

$\bar{n}$ = grado medio di complessaz. = $\frac{\text{conc. amminoacido complessato.}}{\text{concentrazione metallo totale}}$

TABELLA I

RISULTATI DELLE TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE (v. spiegazione nel testo)

PROLINA 0,03 M — UO_2^{+} 0,01 M — HCl 0,01 M $[\text{H}^{+}]_{\text{tot}} = 40 \cdot 10^{-3}$									
$[\text{OH}^{-}]_{\text{agg.}}$	pH	$[\text{H}^{+}]_{\text{mis.}}$	a	b	[L]	pL	c	d	$\bar{n}$
0,00.10 ⁻³	2,15	7,08.10 ⁻³	32,92.10 ⁻³	68,06.10 ⁷	0,0483.10 ⁻⁹	10,32	2,32.10 ⁻²	0,68.10 ⁻²	0,68
3,84. »	2,25	5,63. »	30,53. »	47,63. »	0,0641. »	10,13	2,24. »	0,76. »	0,76
7,68. »	2,39	4,15. »	28,17. »	30,21. »	0,0935. »	10,03	2,18. »	0,82. »	0,82
11,52. »	2,55	2,82. »	25,66. »	17,54. »	0,1462. »	9,83	2,10. »	0,90. »	0,90
15,36. »	2,82	1,52. »	23,12. »	7,88. »	0,2934. »	9,53	2,04. »	0,96. »	0,96
17,28. »	3,02	0,95. »	21,77. »	4,49. »	0,4848. »	9,31	2,00. »	1,00. »	1,00
PROLINA 0,02 M — UO_2^{+} 0,01 M — HCl 0,01 M $[\text{H}^{+}]_{\text{tot.}} = 30 \cdot 10^{-3}$									
0,00.10 ⁻³	2,04	9,13.10 ⁻³	20,87.10 ⁻³	102,67.10 ⁷	0,0203.10 ⁻³	10,69	1,41.10 ⁻²	0,59.10 ⁻²	0,59
3,84. »	2,15	7,08. »	19,08. »	68,06. »	0,0280. »	10,55	1,34. »	0,66. »	0,66
7,68. »	2,27	5,38. »	16,94. »	44,44. »	0,0381. »	10,42	1,25. »	0,75. »	0,75
9,60. »	2,37	4,68. »	15,72. »	36,05. »	0,0436. »	10,36	1,19. »	0,81. »	0,81
11,52. »	2,42	3,81. »	14,67. »	26,71. »	0,0549. »	10,26	1,15. »	0,85. »	0,85
13,44. »	2,52	3,02. »	13,54. »	19,28. »	0,0702. »	10,15	1,09. »	0,91. »	0,91
15,36. »	2,63	2,35. »	12,29. »	13,74. »	0,0894. »	10,55	1,02. »	0,98. »	0,98
17,28. »	2,83	1,48. »	11,24. »	9,06. »	0,1240. »	9,90	1,01. »	0,99. »	0,99
19,20. »	3,06	0,85. »	9,95. »	3,95. »	0,2518. »	9,69	0,92. »	1,08. »	1,08

ALANINA 0,02 M — UO_2^{+} 0,01 M — HCl 0,02 M $[\text{H}^{+}]_t = 40 \cdot 10^{-3}$									
$[\text{OH}^{-}]_{\text{agg.}}$	pH	$[\text{H}^{+}]_{\text{mis.}}$	a	b	[L]	pL	c	d	$\bar{n}$
0,00.10 ⁻³	1,92	12,10.10 ⁻³	27,90.10 ⁻³	50,75.10 ⁻³	0,0491.10 ⁻³	10,31	1,61.10 ⁻³	0,39.10 ⁻²	0,39
3,84. »	1,99	10,30. »	25,86. »	42,25. »	0,0612. »	10,21	1,52. »	0,48. »	0,48
7,68. «	2,10	7,95. »	24,37. »	26,43. »	0,0922. »	10,03	1,49. »	0,51. »	0,51
11,52. »	2,22	6,03. »	22,45. »	16,31. »	0,1370. »	9,86	1,42. »	0,58. »	0,58
15,36. »	2,35	4,47. »	20,17. »	9,81. »	0,2050. »	9,69	1,34. »	0,66. »	0,66
19,20. »	2,51	3,10. »	17,70. »	4,74. »	0,3730. »	9,43	1,18. »	0,82. »	0,82
23,04. »	2,73	1,87. »	15,09. »	2,51. »	0,6010. »	9,22	1,17. »	0,83. »	0,83
GLICINA 0,01 M — UO_2^{+} 0,01 M — HCl 0,02 M $[\text{H}^{+}]_t = 30 \cdot 10^{-3}$									
0,00.10 ⁻³	1,84	14,46.10 ⁻³	15,54.10 ⁻³	64,68.10 ⁻³	0,0240.10 ⁻⁹	10,62	0,88.10 ⁻²	0,12.10 ⁻²	0,12
1,92. »	1,89	12,89. »	15,19. »	52,24. »	0,0290. »	10,54	0,87. »	0,13. »	0,13
3,84. »	1,94	11,48. »	14,68. »	42,17. »	0,0348. »	10,46	0,85. »	0,15. »	0,15
7,68. »	2,02	9,56. »	12,76. »	30,19. »	0,0422. »	10,37	0,76. »	0,24. »	0,24
11,52. »	2,11	7,77. »	10,72. »	20,78. »	0,0515. »	10,29	0,65. »	0,35. »	0,35
15,36. »	2,21	6,16. »	8,48. »	13,84. »	0,0612. »	10,21	0,53. »	0,47. »	0,47
19,20. »	2,38	4,17. »	6,63. »	7,13. »	0,0929. »	10,02	0,45. »	0,55. »	0,55
23,04. »	2,63	2,34. »	4,62. »	2,84. »	0,1620. »	9,79	0,34. »	0,66. »	0,66

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I risultati in tabelle e figure dimostrano che, a pH inferiori a 3 e per soluzioni di nitrato d'uranile 0,01 M e amminoacidi 0,1-0,01 M, è prevalente il complesso 1:1; i tre pK e le relative costanti di instabilità, a 25°, risultano dalla Tabella II.

TABELLA II

VALORI DEI pK E DELLE COSTANTI DI INSTABILITA' DEI COMPLESSI INDICATI

Complesso 1:1	pK	K
Uranile: glicina	10,1 ₀	7,9.10 ⁻¹¹
Uranile: alanina	10,1 ₄	7,2.10 ⁻¹¹
Uranile: prolina	10,7 ₈	1,7.10 ⁻¹¹

I valori dei pK essendo dell'ordine di 10-11, risultano sostanzialmente vicini a quelli osservati con altre molecole leganti attraverso un atomo di ossigeno e uno di azoto; per es., per UO_2^{++} : 8-idrossi-chinolina pK = 11,25; per UO_2^{++} : 8-idrossi-7-metilchinolina pK = 11,28; per UO_2^{++} : 8-idrossicinnolina pK = 8,68 ⁽¹⁾.

Risulta evidente che i complessi della glicina e dell'alanina hanno stabilità circa eguale, mentre quello della prolina è più stabile. E' da notare che per i tre amminoacidi esaminati le costanti di instabilità dei complessi con l'uranile variano nello stesso senso delle costanti di dissociazione del carbossile.

Ringraziamo il Prof. C. Furlani, con il quale abbiamo avuto utili discussioni sul metodo e i risultati del calcolo effettuato.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori di Biologia.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) YATSIMIRSKII K. B. e VASILÉV V. L. - Instability Costants of Complex Compounds (Pergamon Press - London, New York, Paris - 1960).
- (²) MUKHERSE K. e RAY P. - J. indian chem. Soc., 32: 505 (1955).
- (³) KISS A., CSOKÁN P. e NYIRI G. - Physik. Chem. Abt. A. 190: 65 (1942).
- (⁴) SCHWARZENBACH G. - Helv. chim. Acta, 33: 947 (1950) e segg.
- (⁵) BJERRUM J. - Metal Ammine Formation in Aqueous Solution (P. Haase & Son. Copenhagen, 1944).