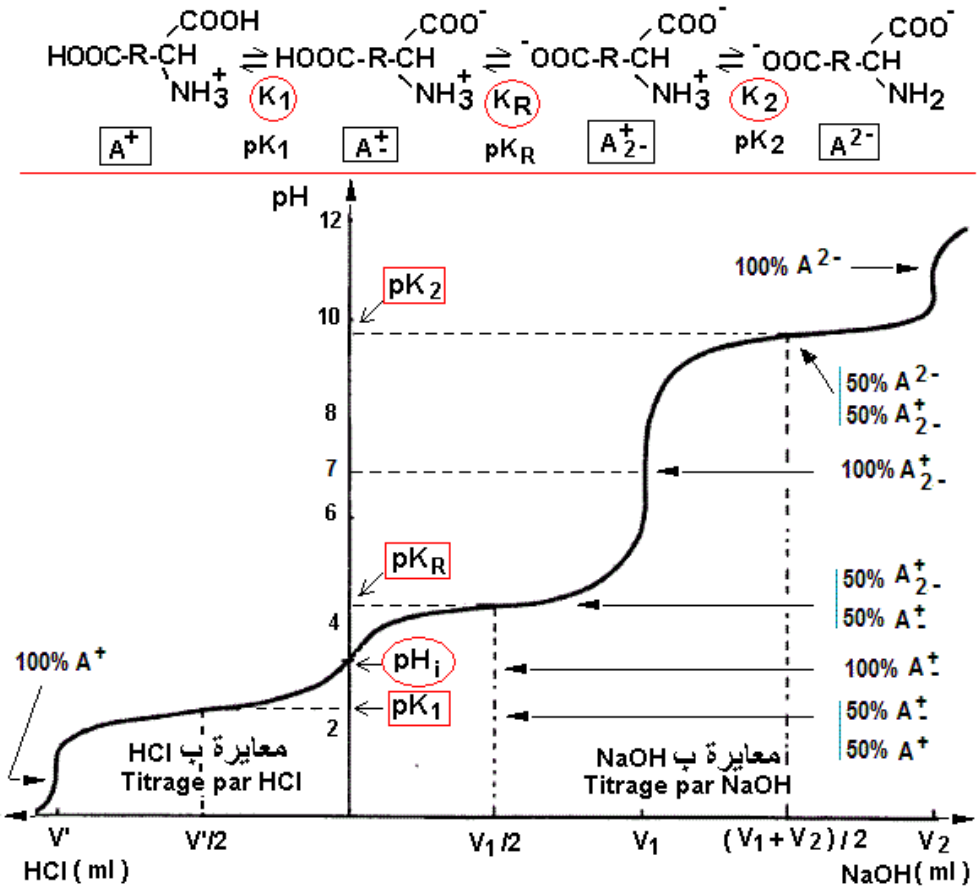
تكوين ذاتي:

تأين الأحماض الأمينية ثنائية الكربوكسيل
Ionisation des acides aminés dicarboxyliques

مقتطف من كتاب 'علوم الحياة. بروتينات و أنزيمات'، م. بعزيز، 2013
Extrait du livre 'Sciences de la vie. Protéines et Enzymes', M. Baaziz, 2013
Lien : http://www.takween.com/transition-secondaire-superieur/proteines-enzymes-sommaire.html

تأين الأحماض الأمينية ذات الشحنة السالبة (أحماض أمينية ثنائية الكربوكسيل، أحماض أمينية حمضية، Acides aminés acides)

من بين الأحماض الأمينية ذات الشحنة الكهربائية السالبة في و سط متعادل، نجد الحمض الأسبارتي (Asp,D) و الحمض الجلوتامي (Glu,E).
في هذه الحالة تضاف مجموعة تأينية ثالثة للمجموعات المعتادة (الكاربوكسيل فوق Cα والأمين). إنها مجموعة كاربوكسيل الشق R. بهذا تصبح منحنيات معايرة الأحماض الأمينية ذات الشحنة السالبة معقدة الشكل، ارتباطا بمعادلات التأين التي تطبعها، كما هو موضح في الرسم التالي بالنسبة للحمض الجلوتامي.
الترتيب التصاعدي لقيم pK (أو الترتيب التنازلي للحموضة) التي تميزالمجموعات الثلاثة هو pK_1 (2,2) < pK_R (4,3) < pK_2 (9,7). لهذا يبدأ تفكك المجموعات في الوسط القاعدي التدريجي بمجموعة الكاربوكسيل فوق Cα ثم الكاربوكسيل فوق الشق R ثم الأمين.



Courbe de titrage de l'acide glutamique منحنى معايرة الحمض الجلوتامي

تعتبر معايرة المجموعة الكربوكسيلية للشق R بإضافة NaOH نقطة التعادل الوحيدة (V_1) التي يسهل كشفها بوضوح إبان قياس pH.
عند نقطة $pH = pK_R$، يظهر الحمض الأميني في شكل $A^{\pm}$ (50%) و A^{+2-} (50%). قيمة pH_i

لحمض الجلوتاميك 3,2 تمثل معدل pK_1 (2,2) و pK_R (4,3). أما قيمة pK_2 فهي 9,7.

في حالة تأين الأحماض الأمينية ثنائية الكاربوكسيل مثل الحمض الجلوتامي، يقع pH_i (شكل الحمض الأميني $A^{\pm}$) وسط الثابتين pK_1 و pK_R المتعلقين بتفكك المجموعة الكربوكسيلسة ل $C\alpha$ و المجموعة الكاربوكسيلية فوق الشق R و يأتي في المؤخرة تفكك مجموعة الأمين.

إحتساب pH_i للأحماض الأمينية ثنائية الكربوكسيل.

$$pH_i : (A^+) = (A^{\pm}_{2-}) + 2(A^{2-})$$ تكافؤ الشحنات الموجبة و السالبة

$$K_1 = \frac{(A^{\pm}_{-})(H^+)}{(A^+)} \Rightarrow (A^+) = \frac{(A^{\pm}_{-})(H^+)}{K_1}$$

$$K_R = \frac{(A^{\pm}_{2-})(H^+)}{(A^{\pm}_{-})} \Rightarrow (A^{\pm}_{2-}) = \frac{K_R (A^{\pm}_{-})}{(H^+)}$$

$$K_2 = \frac{(A^{2-})(H^+)}{(A^{\pm}_{2-})} \Rightarrow (A^{2-}) = \frac{K_2 (A^{\pm}_{2-})}{(H^+)}$$

$$\frac{(H^+)}{K_1} = \frac{K_R}{(H^+)}\left[1 + \frac{2K_2}{(H^+)}\right]$$

$\frac{2K_2}{(H^+)}$ لا يعتبر أمام 1 عند pH_i négligeable devant 1 au pH_i

$$(H^+)^2 = K_R K_1$$

$$\Rightarrow \boxed{pH_i = \frac{pK_1 + pK_R}{2}}$$