



تأين الأحماض الأمينية ثنائية الكربوكسيل

Ionisation des acides aminés dicarboxyliques

مقتطف من كتاب 'علوم الحياة. بروتينات و أنزيمات', م. بعزیز، 2013

Extrait du livre 'Sciences de la vie. Protéines et Enzymes', M. Baaziz, 2013

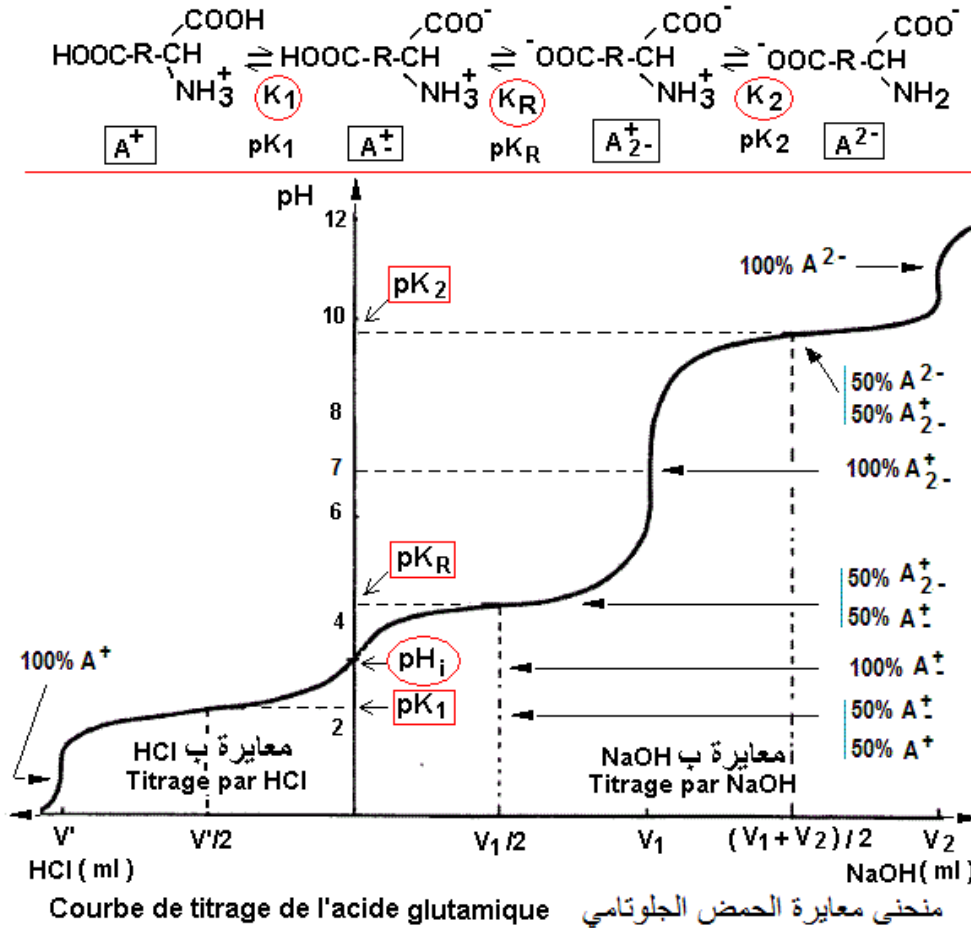
Lien : <http://www.takween.com/transition-secondaire-superieur/proteines-enzymes-sommaire.html>

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 وسط متعادل، نجد الحمض الأسبارتي (Asp, D) و الحمض الجلوتامي (Glu, E).

في هذه الحالة تضاف مجموعة تأينية ثالثة للمجموعات المعتادة (الكربوكسيل فوق $C\alpha$ والأمين). إنها مجموعة كربوكسيل 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 تميز المجموعات الثلاثة هو pK_1 $pK_R > (4,3) > (2,2) > pK_2 > (9,7)$. لهذا يبدأ تفكك المجموعات في الوسط القاعدي التدريجي بمجموعة الكربوكسيل فوق $C\alpha$ ثم الكربوكسيل فوق الشق R ثم الأمين.



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^+ (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 الكربوكسيل مثل الحمض الجلوتامي، يقع pH_i (شكل الحمض الأميني A^\pm) وسط الثابتين pK_1 و pK_R المتعلقين بتفكك المجموعة الكربوكسيلية ل $C\alpha$ و المجموعة الكربوكسيلية فوق الشق R و يأتي في المؤخرة تفكك مجموعة الأمين.

إحتساب pH_i للأحماض الأمينية ثنائية الكربوكسيل.

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

$$\begin{array}{l}
 K_1 = \frac{(A^\pm)(H^+)}{(A^+)} \Rightarrow (A^+) = \frac{(A^\pm)(H^+)}{K_1} \\
 K_R = \frac{(A^{2-})(H^+)}{(A^\pm)} \Rightarrow (A^{2-}) = \frac{K_R (A^\pm)}{(H^+)} \\
 K_2 = \frac{(A^{2-})(H^+)}{(A^{\pm})} \Rightarrow (A^{2-}) = \frac{K_2 (A^{\pm})}{(H^+)}
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \frac{(H^+)}{K_1} = \frac{K_R}{(H^+)} \left[1 + \frac{2K_2}{(H^+)} \right] \\
 \frac{2K_2}{(H^+)} \text{ لا يعتبر أمام 1 عند } pH_i \\
 \text{négligeable devant 1 au } pH_i \\
 (H^+)^2 = K_R K_1
 \end{array} \right.$$

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