



تأين الأحماض الأمينية المتعادلة

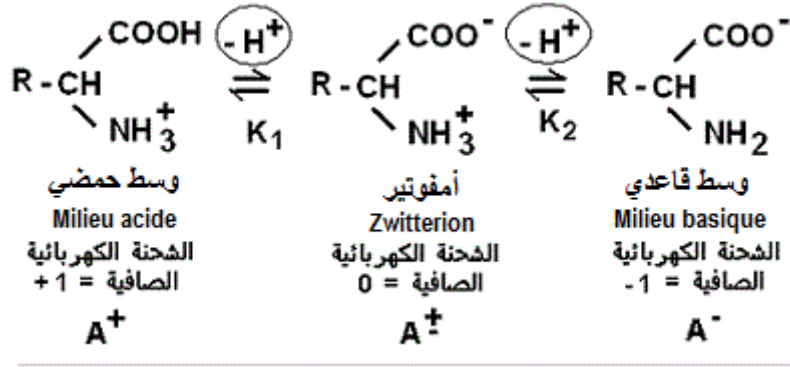
Ionisation des acides amines neutres

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>

كما يظهر في الرسم التالي، تمتاز الأحماض الأمينية المتعادلة بغياب أية شحنة كهربائية يحملها الشق R.



عند درجة الحموضة العالية (pH = 1) يكون الحمض الأميني مشبعًا تمامًا بالبروتونات و يحمل شحنة كهربائية موجبة (+). عند الإضافة التدريجية للقاعدة، تبدأ مجموعة الكربوكسيل المحمولة فوق الكربون ألفا (Cα)، و هي أكثر حامضية، بفقد بروتونها، تليها مجموعة الأمين. انطلاقًا من الاتزان الأول (قذف بروتون الكربوكسيل)، يمكن احتساب ثابت الاتزان K_1 (ثابت التفكك)، الذي هو:

$$K_1 = \frac{[H^+][A^\pm]}{[A^+]}$$

بالنسبة لحمض كربوكسيلي: $10^{-4} M < K_1 < 10^{-6} M$.
اعتبارًا للاتزان الثاني (قذف بروتون الأمين)، يمكن احتساب ثابت الاتزان K_2 ، وهو:

$$K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[A^\pm]}$$

بالنسبة للأمين: $10^{-8} M < K_2 < 10^{-10} M$

بصفة عامة:

$$K = \frac{[\text{جزيئ غير مفكك، حمض}]}{[\text{جزيئ مفكك، قاعدة}][H^+]}$$

تبقى نسبة الجزيئ المفكك و الغير المفكك مرتبطة بتركيز البروتون H^+ (الذي يعبر عنه الرقم الهيدروجيني، pH).

في حالة pH = 7، أي $[H^+] = 10^{-7}$ ، تصبح ثوابت الاتزان K_1 و K_2 كالتالي:

$$- \text{ حالة } K_1 = 10^{-5} M$$

لكل جزيئ قاعدي (A^\pm) يوجد جزيئ حمضي واحد (A^+) .

- حالة $K_2 = 10^{-9} M$

للك جزئى قاعدي (A^-) توجد 100 جزئى حمضي (A^+).

إرتكازا على مفهوم الرقم الهيدروجيني (اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين، $pH = -\log_{10}((H^+))$ ، نستخلص:

$$pH = pK + \log \frac{(\text{الجزئى المفكك})}{(\text{الجزئى غير المفكك})}$$

عند حالة تعادل pH مع pK ، يصبح تركيز الجزئى المفكك يساوي تركيز الجزئى الغير المفكك. و يسمى هذا الرقم الهيدروجيني 'pH نصف التفكك' (pH de demi-dissociation)، و هو يعبر على قوة الحمض أي سهولة التجرد من بروتونه. مثلا: $pK_1 < pK_2$ ، يعني أن الحمض 1 أقوى من الحمض 2.

pH تعادل الشحنة الكهربائية (pH isoélectrique, pHi) للأحماض الأمينية

تفكك حمض أميني كالجليسين المتميز بالثوابت K_1 و K_2 ، ينتج أشكالا مختلفة للحمض الأميني حسب الشحنة الكهربائية لكل شكل. تتغير الشحنة الكهربائية الصافية (Charge électrique nette) وفق تركيزات أشكال الحمض الأميني و عدد ونوع الشحنات المحمولة و التي يتحكم فيها عنصر pH. هناك pH معين يعطي للحمض الأميني شحنة كهربائية صافية تساوي الصفر. إنه pH تعادل الشحنة الكهربائية أو pH تعادل الأيون الذي يرمز له ب pH_i (أو كذلك PI). يلعب مفهوم pH_i دورا هاما في معرفة اتجاه هجرة الأحماض الأمينية و البروتينات أثناء عملية عزل الجزيئات بالكهترتهجير (Electrophorèse) عند pH معين. احتساب pH_i للأحماض الأمينية المتعادلة.

$$pH_i : (A^+) = (A^-)$$

$$\text{تفكك الكاربوكسيل} : K_1 = (H^+) \frac{(A^+)}{(A^+)} \Rightarrow (A^+) = \frac{(A^+)(H^+)}{K_1}$$

$$\text{تفكك الأمين} : K_2 = (H^+) \frac{(A^-)}{(A^+)} \Rightarrow (A^-) = K_2 \frac{(A^+)}{(H^+)}$$

$$(A^+) = (A^-) : \frac{(A^+)(H^+)}{K_1} = K_2 \frac{(A^+)}{(H^+)} ; \frac{(H^+)}{K_1} = \frac{K_2}{(H^+)}$$

$$(H^+)^2 = K_1 K_2 ; -\log(H^+) = -1/2 \log K_1 - 1/2 \log K_2$$

$$\Rightarrow pH_i = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

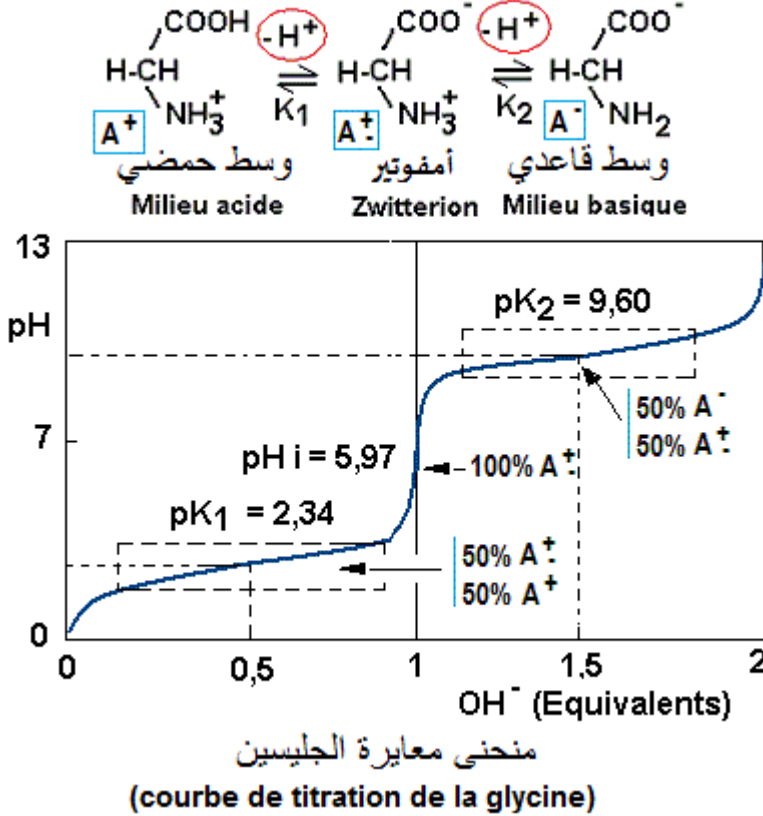
تساوي قيمة pH_i معدل قيمتي pK للشكلين من الحمض الأميني اللذين يحيطا الشكل ذو الشحنة الكهربائية المساوية للصفر (تتوفر في حالة $pH = pH_i$). هكذا تصبح قيمة pH_i للجليسين 5,97 تمثل معدل pK_1 (2,34) و pK_2 (9,60). عند نقطة $pH = pH_i$ ، يكون الحمض الأميني في شكل A^+ (100%). عند نقطة $pH = pK_1$ ، يكون الحمض الأميني في شكل A^+ (50%) و A^+ (50%). عند $pH = pK_2$ ، يكون الحمض الأميني في شكل A^+ (50%) و A^- (50%).

منحنى معايرة الأحماض الأمينية المتعادلة (Acides aminés neutres).

تهدف معايرة (Titration, Titrage) الأحماض الأمينية إلى معرفة ثوابت pK لأشكال الحمض الأميني المتأين بعد إضافة تراكيز قياسية معينة من قاعدة (مثل $NaOH$) أو حمض (مثل HCl) مع مراقبة تغير pH .

منحنى معايرة الجليسين

يتميز الجليسين بشق R بسيط (يساوي H) و هو حمض أميني ذو وظيفتين متأينتين (الأمين و الكربوكسيل). أثناء التصاعد التدريجي ل pH بإضافة قاعدة (مثل $NaOH$)، يبدأ تفكك الوظائف بالوظيفة الأكبر حموضة، أي pK المنخفض (تتجلى قوة الحموضة في سهولة التجرد من البروتون H^+) و هي وظيفة $COOH$ ألفا للحمض الأميني. يمثل الرسم التالي منحنى معايرة الجليسين.



تعتبر منطقتي منحنى معايرة الجليسين المتميزتان بتغير طفيف في pH رغم إضافة القاعدة، منطقتين منظمتين (zones tampons) و هي توجد حول نقاط pK (مناطق نصف تفكك مجموعات الكربوكسيل و الأمين، zones de demi-dissociation). لكل الأحماض الأمينية قدرة على العمل كمحاليل منظمة (solutions tampons) و تكون قدرتها على التنظيم أعلى عندما يكون تركيز واهب البروتون يساوي تركيز مستقبل البروتون.