



# تأين الأحماض الأمينية المتعادلة

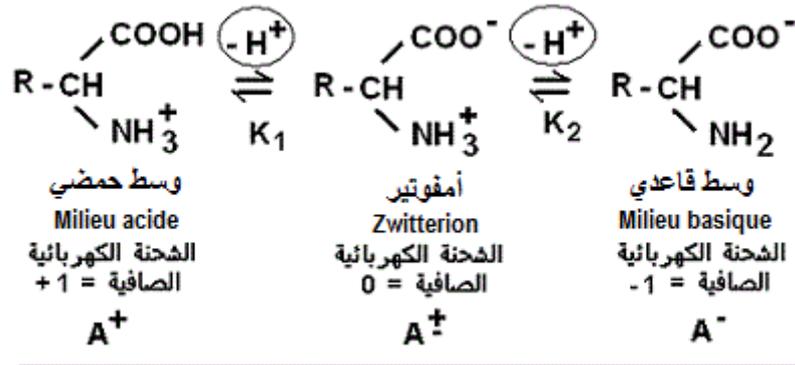
## Ionisation des acides amines neutres

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 (C $\alpha$ )، 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 100 جزيئ قاعدي ( $A^\pm$ ) يوجد جزيئ حمضي واحد ( $A^+$ ).

- حالة  $K_2 = 10^{-9} M$  :

لكل جزيئ قاعدي ( $A^-$ ) توجد 100 جزيئ حمضي ( $A^+$ ).

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

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

عند حالة تعادل pH مع pK ، يصبح تركيز الجزيئ المفكك يساوي تركيز الجزيئ 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 بالكهرتهجير (Electrophorèse) عند pH معين. احتساب  $pH_i$  للأحماض الأمينية المتعادلة.

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

$$\begin{array}{l} \text{تفكك} \\ \text{الكاربوكسيل} \\ \text{Dissociation} \\ \text{du carboxyle} \end{array} : K_1 = (H^+) \frac{(A^\pm)}{(A^+)} \Rightarrow (A^+) = \frac{(A^\pm)(H^+)}{K_1}$$

$$\begin{array}{l} \text{تفكك الأمين} \\ \text{Dissociation} \\ \text{de l'amine} \end{array} : K_2 = (H^+) \frac{(A^-)}{(A^\pm)} \Rightarrow (A^-) = K_2 \frac{(A^\pm)}{(H^+)}$$

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

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

$$\Rightarrow \text{pHi} = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

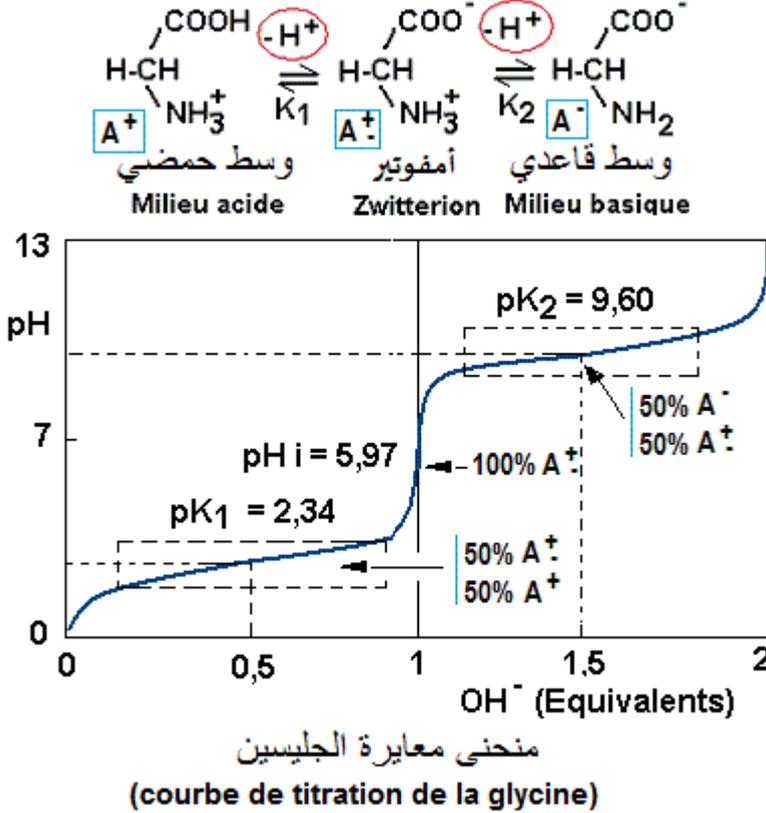
تساوي قيمة  $pH_i$  معدل قيمتي pK للشكلين من الحمض الأميني اللذين يحيطا الشكل ذو الشحنة الكهربائية المساوية للصفر (تتوفر في حالة  $pH = pH_i$ ). هكذا تصبح قيمة  $pH_i$  للجليسين 5,97 تمثل معدل  $pK_1$  (2,34) و  $pK_2$  (9,60). عند نقطة  $pH = pH_i$ ، يكون الحمض الأميني في شكل  $A^\pm$  (100%). عند نقطة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