

تكوين ذاتي:



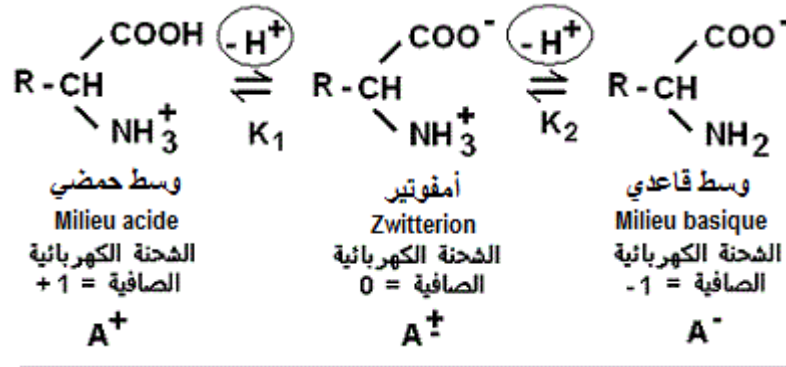
تأين الأحماض الأمينية المتعادلة Ionisation des Acides aminés neutres

مقتطف من كتاب علوم الحياة. بروتينات و أنزيمات، م. بعزيز، 2013

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

<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 α)، 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: $10^{-8} M < K_2 < 10^{-10} M$

بـ□فة عامة:

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

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

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

$$- \text{ حالة } K_1 = 10^{-5} M$$

لكل 100 جزئ قاعدي (A^\pm) يوجد جزئ حمضي واحد (A^+).

- حالة $K_2 = 10^{-9} M$:

لكل جزيئ قاعدي (A^-) توجد 100 جزيئ حمضي (A^\pm).

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 ، يـ□بح تركيز الجزيئ المفكك يساوي تركيز الجزيئ الغير المفكك. و يسمى هذا الرقم الهيدروجيني ' pH ذ□ف 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, pH_i) 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 الأ□افية ($Charge \text{ électrique nette}$) وفق تركيزات أشكال الحمض الأميني و عدد ونوع الشحنات المحمولة و التي يتحكم فيها عد□ر pH . هناك pH معين يعطي للحمض الأميني شحنة كهربائية □افية تساوي الأ□فر. 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.

إحتساب pH_i للأحماض الأمينية المتعادلة.

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

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

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

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

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

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

تساوي قيمة pH_i معدل قيمتي pK للشكلين من الحمض الأميني اللذين يحيطا الشكل ذو الشحنة الكهربائية المساوية للأ□فر (تتوفر في حالة $pH = pH_i$). هكذا ذ□بح 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

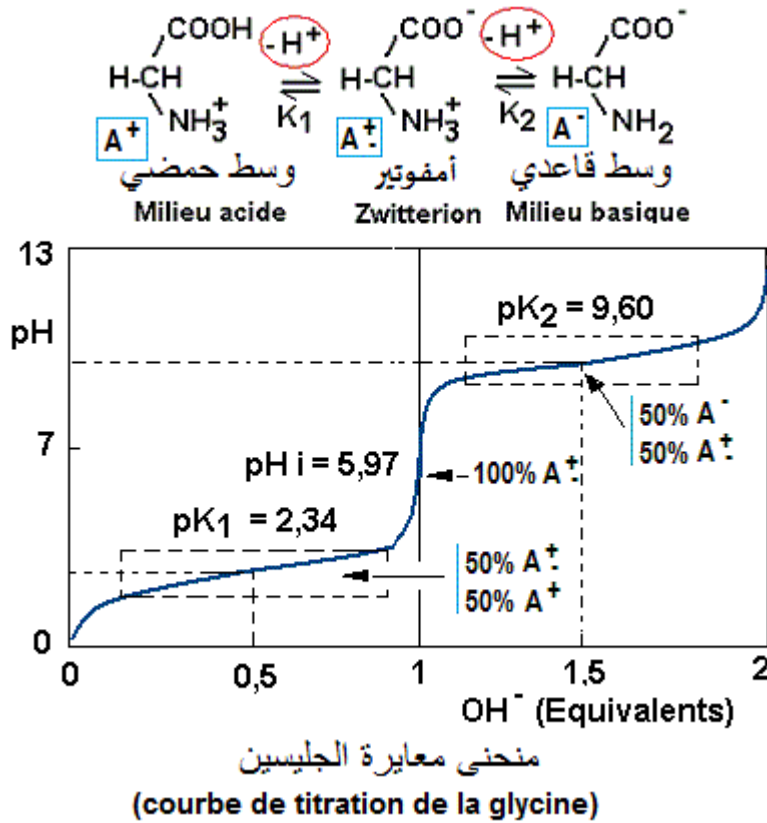
(100%). عند نقطة pK_1 ، يكون الحمض الأميني في شكل A^\pm (50%) و A^+ (50%).
 عند $pH = pK_2$ ، يكون الحمض الأميني في شكل A^\pm (50%) و A^- (50%).

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 (NaOH، مثلا) أو حمض (HCl، مثلا) 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 التدرج 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.

فيديو: <https://youtu.be/FRksDQQh2rM>