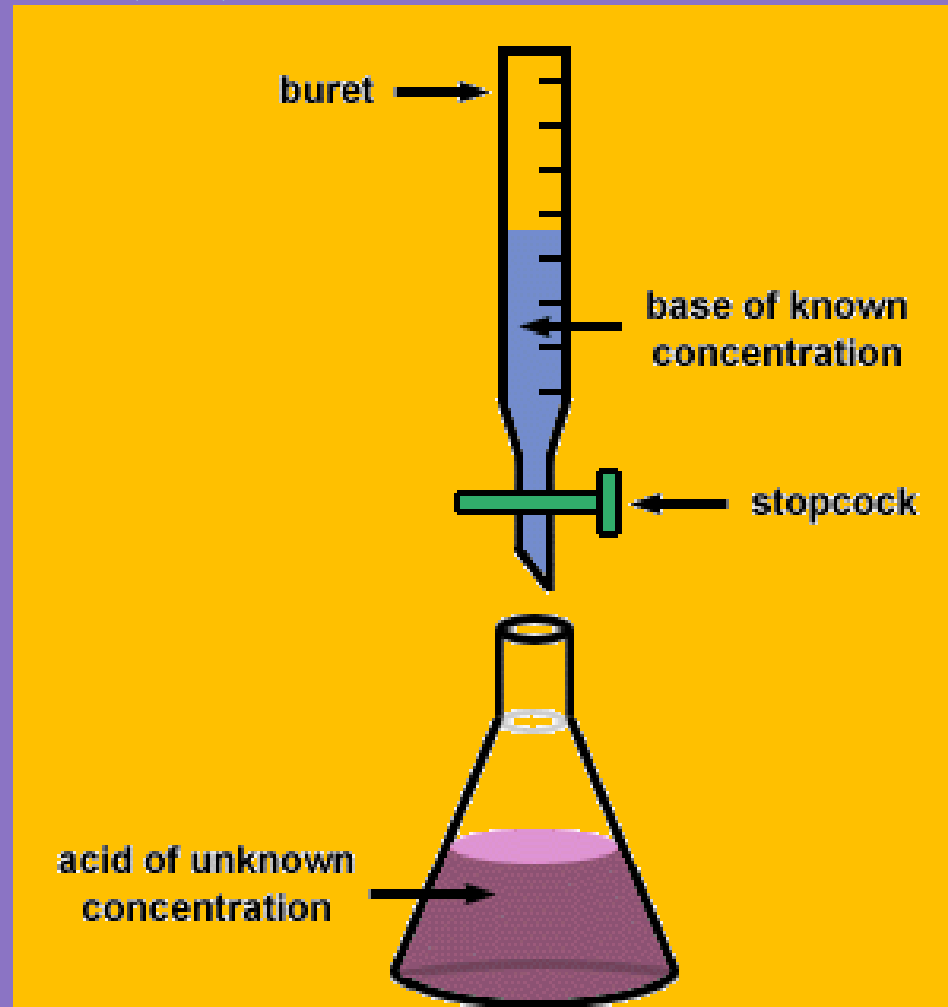


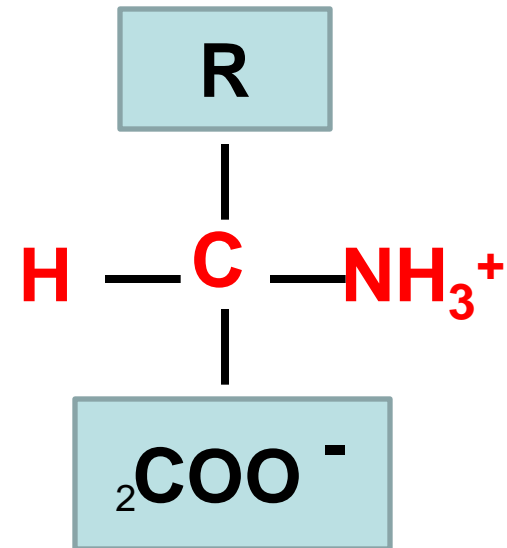
منحنيات المعايرة للأحماض الأمينية



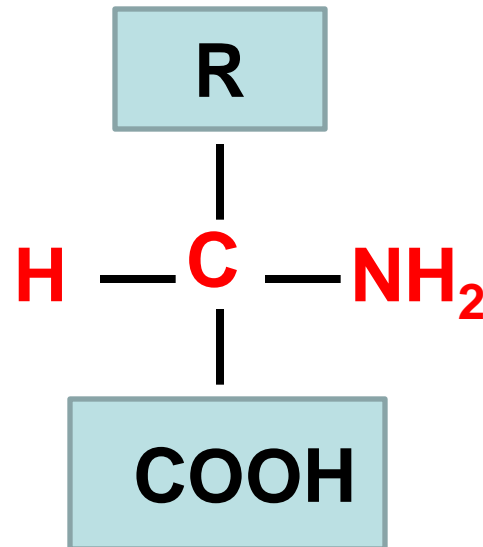
منحنيات المعايرة للأحماض الأمينية

□ الخصائص الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية :

- (الأحماض الأمينية (aa.s) المتبلورة في المحاليل المائية لا تكون غير متأينة بل على العكس توجد بحالة أيونية كاملة (كل من مجموعة α أمين و α كربوكسيل متأينات أي مشحونات) تسمى عندها aa.s بأيونات ثنائية القطب أو أيون أمفوتيري (**Zwitter-ions**) و لكن زويتير أيون متعادل: صافي الشحنة التي عليه = صفر.



(أيون ثنائي القطب)
زويتير أيون
(أيون أمفوتيري)



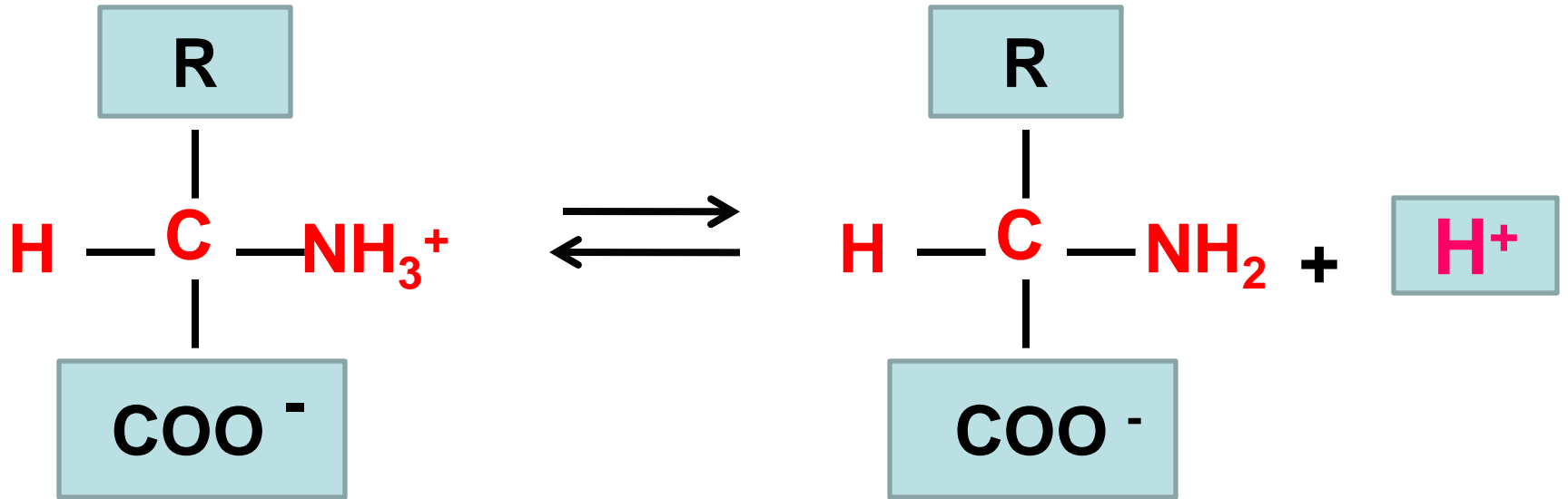
شكل غير متفكك (غير متأين)

الخصائص الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- هذه الأيونات ثنائية القطب متعادلة كهربائياً ولا تتحرك في المجال الكهربائي لأنها تحمل شحنات كهربائية متعاكسة على قطبيها (net charge = zero).

الخاصية الأمفوتيرية للأحماض الأمينية

- عند إذابة الحمض الأميني الأمفوتيري مثل Ala في الماء فإنه إما يسلك سلوك حمض (واهب للبروتونات):

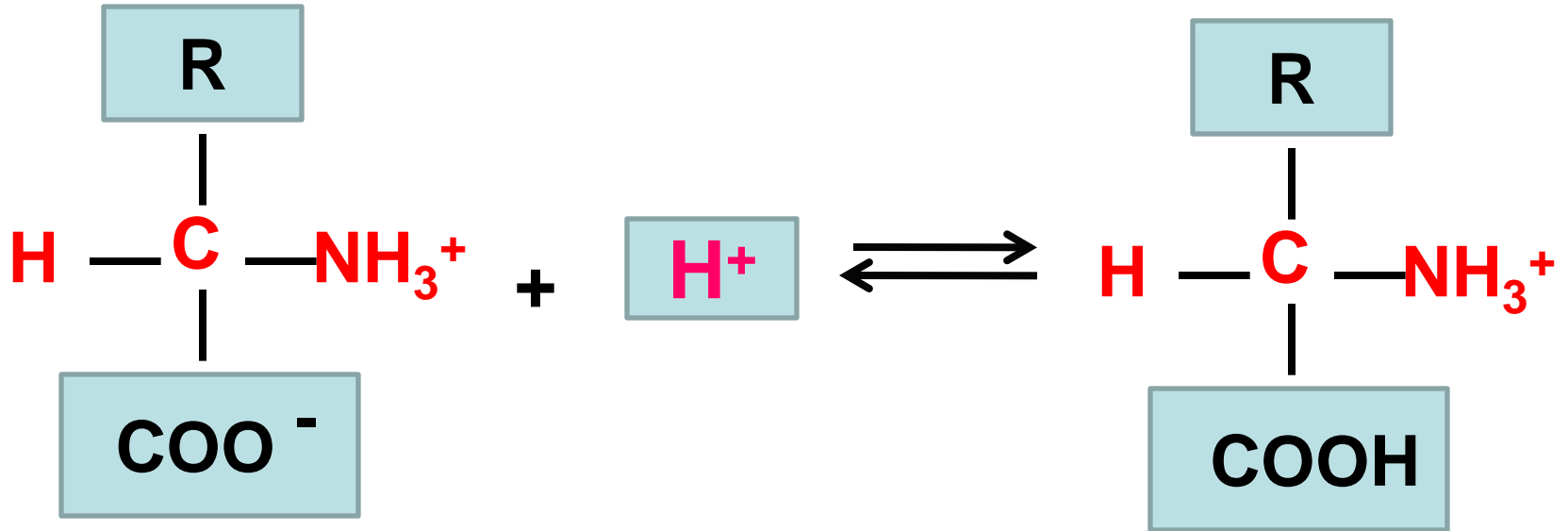


زويتر أيون: يسلك سلوك

الحمض فيعطي H^+

الخاصية الأمفوتيرية للأحماض الأمينية

- أو سلوك قاعدة (مستقبلة للبروتونات)



زويتر أيون: يسلك سلوك
القاعدة فيستقبل H^+

الخاصية الأمفوتيرية للأحماض الأمينية

- لذلك سميت الـ aa.s **بالأمفولايت** أي مواد لها صفات أمفوتيرية (ذات أيونين) في المحاليل المائية والأمفولايت مصطلح مختصر للإلكتروليت الأمفوتيري أي الذي يتصرف كحمض و كقاعدة و يوصل التيار الكهربائي.

تعريف برونشتد ولاوري للأحماض والقواعد

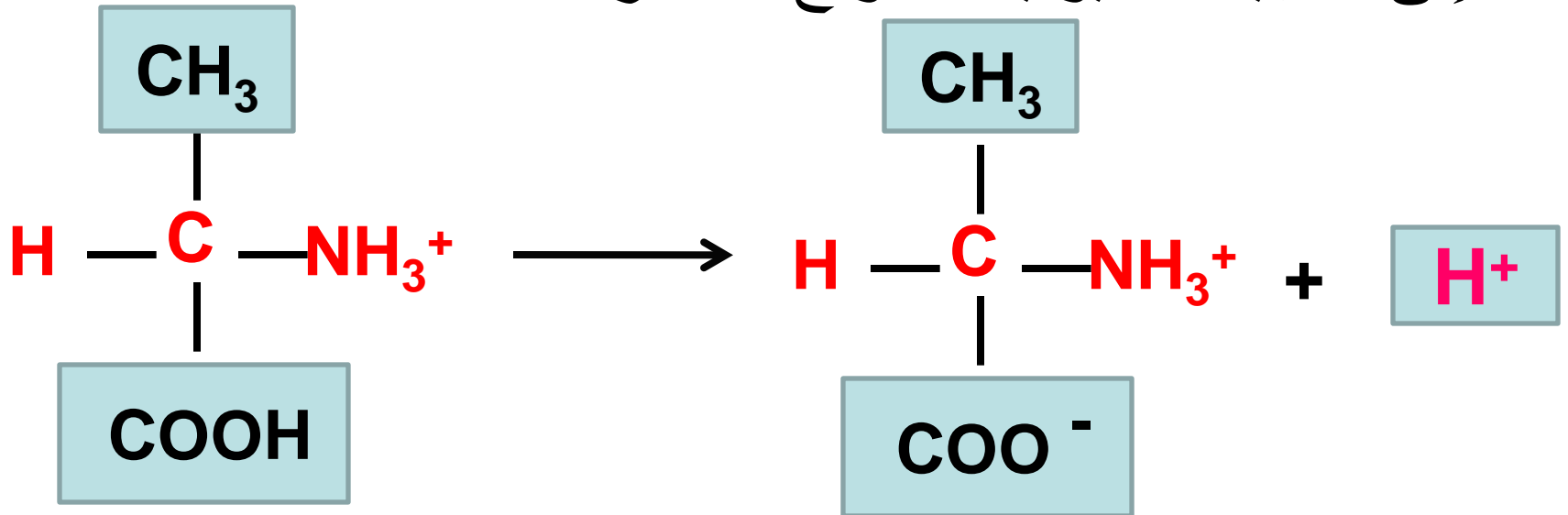
□ يعبر عن السلوك الحامضي - القاعدي للأمفولايت (التي من ضمنها aa.s) بنظرية برونشتد ولاوري للأحماض والقواعد ويعتبر ال- aa - ألفا - أحادي الأمين وأحادي الكربوكسيل ، مثل Ala , حامض أميني ثنائي البروتون .

معايرة الأئين

□ الحامض الأئيني ثنائي البروتون عندما يكون مشبعًا تمامًا بالبروتونات (أي أن مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأئين مشبعتا بالبروتونات) في هذه الحالة يستطيع هذا الحامض الأئيني وهب بروتونين خلال المعايرة التامة مع القاعدة.

معايرة الأئين

□ ويمكن أن يعبر عن هذا النمط من المعايرة (ثنائية المرحلة) و التي مع هيروكسيد الصوديوم, بالمعادلات الآتية المشيرة إلى الطبيعة الأيونية للأنواع المشاركة .

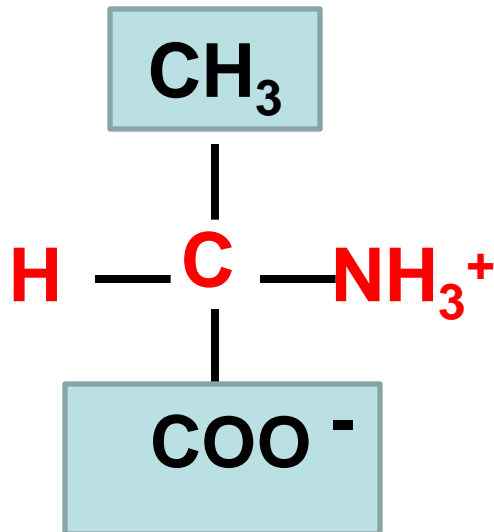


في الوسط الحمضي

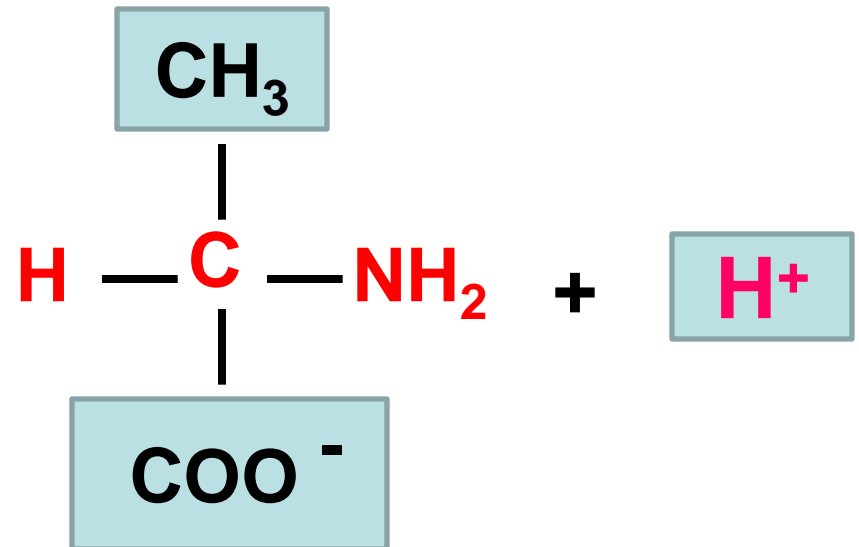
زويتر أيون

معايرة الأئين

زويتر أيون



في الوسط القاعدي



منحنى معايرة الألنين

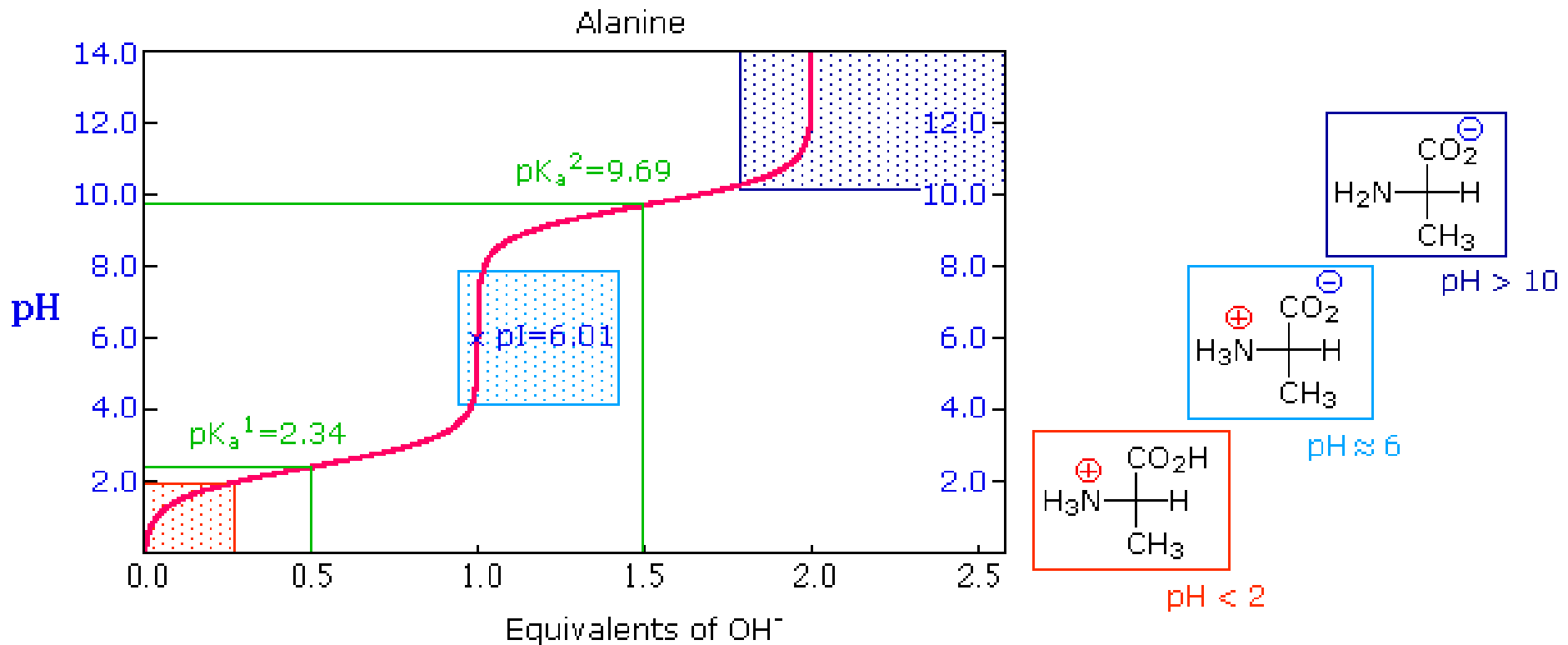
□ يبين الشكل التالي منحنى المعايرة للـ Ala الذي له مرحلتان متميزتان مطابقتان لمرحلتان معايرة البروتونين من الأنواع المشبعة بالبروتونات .

منحنى معايرة الأئين

□ في كل مرحلة من مرحلتي فقد البروتونات من الحمض الأميني و الموضحة في المنحنى (Fig.1) في منطقتي ذات التغير شبه الأفقي في قيمة الـ pH (و التي تعتبر منطقة محلول منظم) توجد نقطة وسطية يكون عندها الرقم الهيدروجيني مساوياً للـ pK، للجزيء المعابر الذي فقد بروتون.

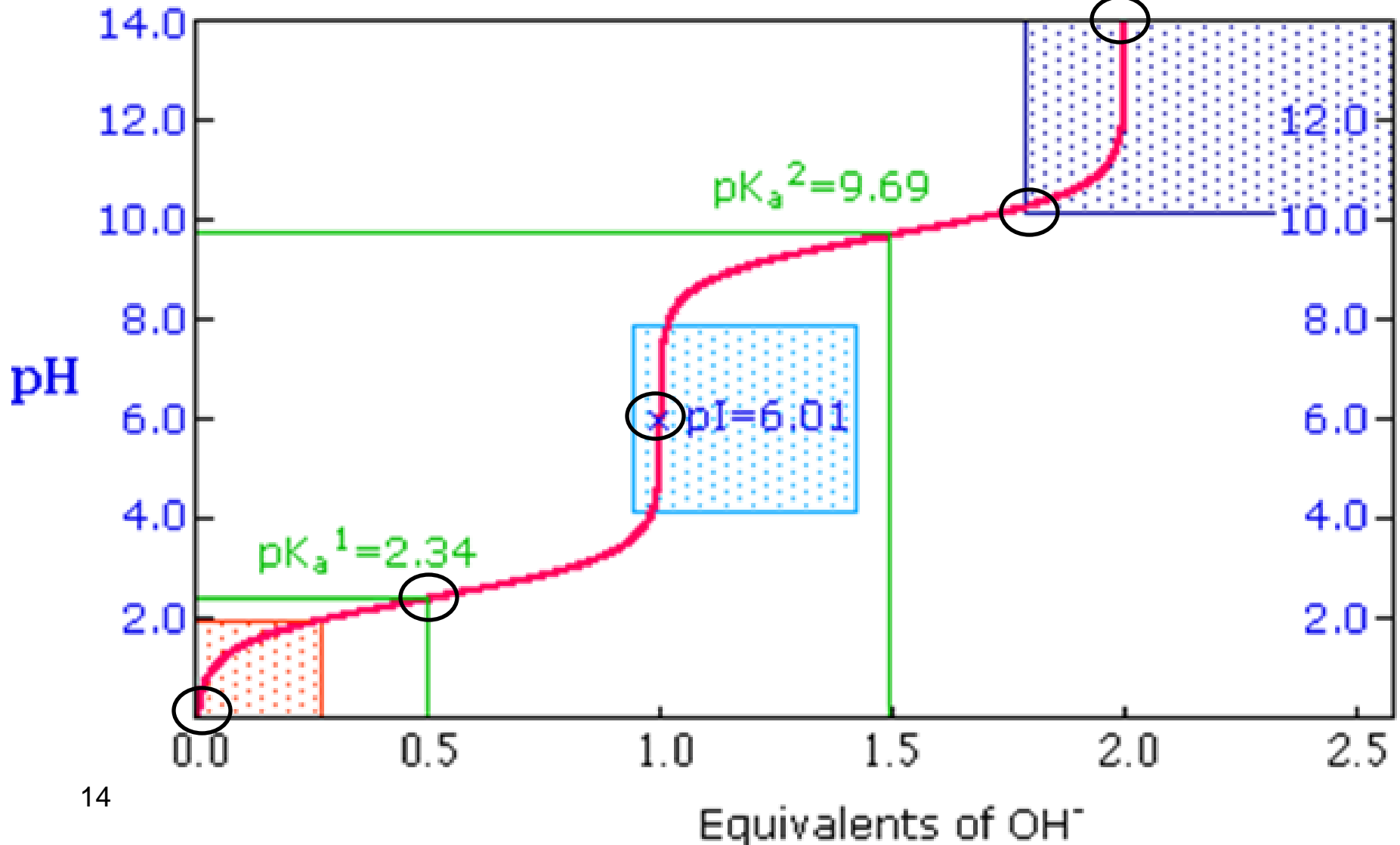
منحنى معايرة الألنين

Fig.1



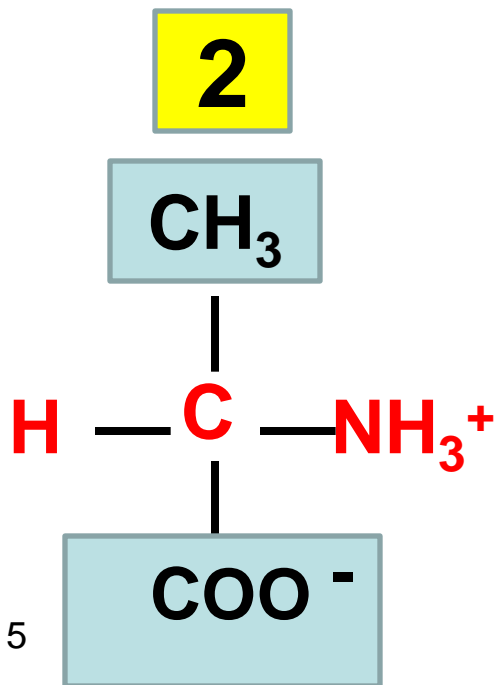
منحنى معايرة الألنين

Alanine

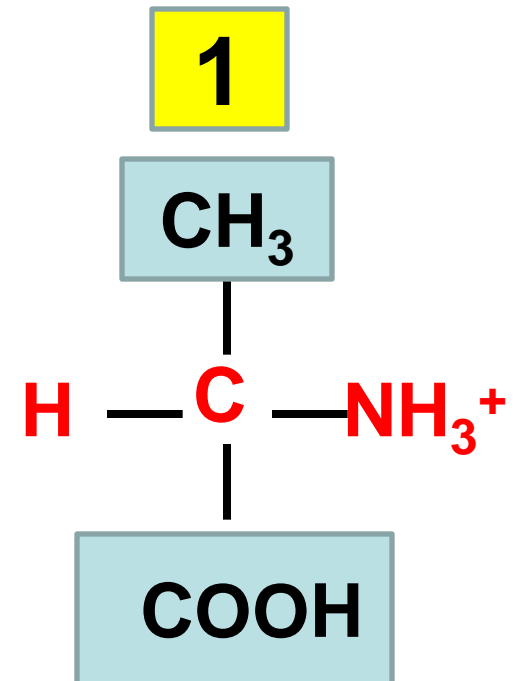


منحنى معايرة الألبين

□ وتكون المرحلة الأولى في المنحنى التي نقطتها الوسطية عند pH (الرقم الهيدروجيني) = 2.34 تمثل إزالة البروتون من الجزيء NH_3^+ وعند الرقم الذي يبلغ 2.34 يكون عندي تراكيز متكافئة من :



تراكيز جزيئية
متكافئة
(متساوية)
من
1 و 2



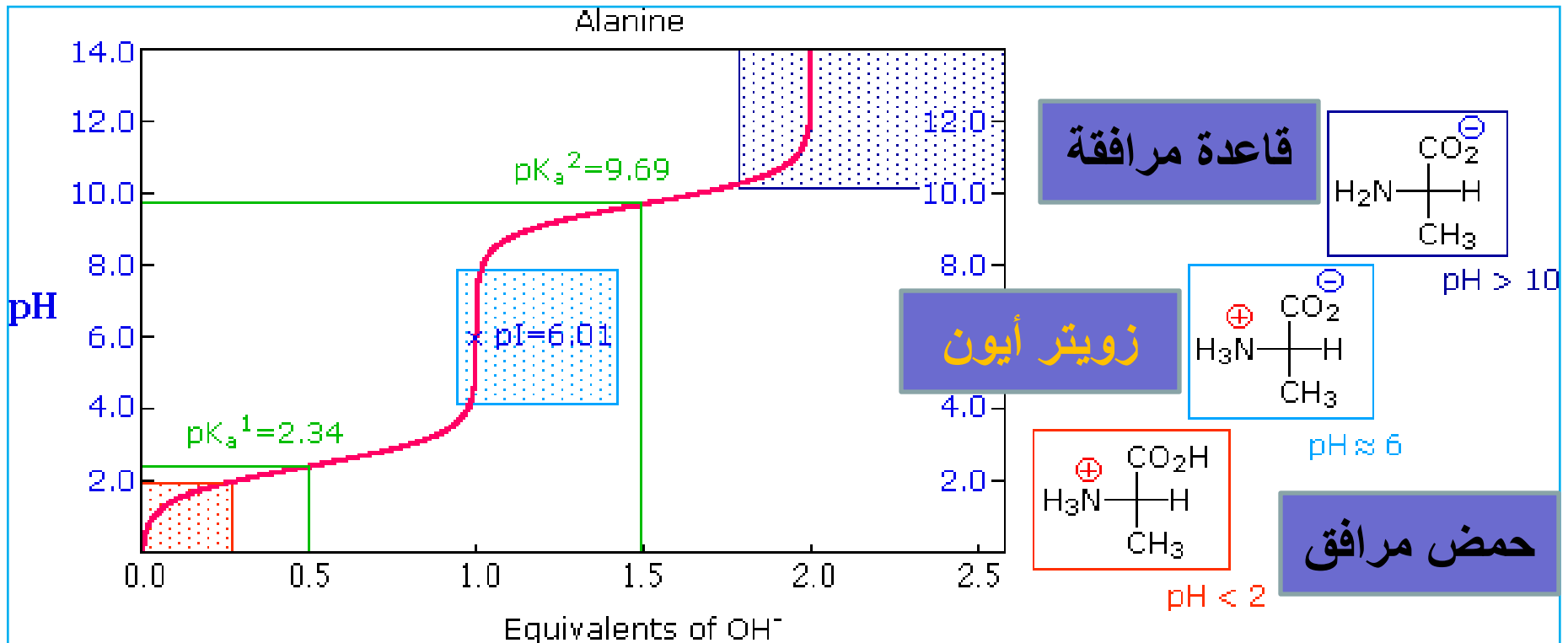
منحنى معايرة الألنين

□ عند الرقم الهيدروجيني 9.69 يكون لكل من 1 و 2 تراكيز جزيئية متساوية (متكافئة).



□ ويمكن التعبير حسابياً عن كل من مرحلتي المنحنى الثنائي الطور بمعادلة هندرسن - هازلباخ ، وبهذا يمكن حساب نسب الأنواع الأيونية عند أي رقم هيدروجيني (pH) المعطاة فيها قيم pK_1 و pK_2 .

منحنى معايرة الألنين



علاقة الـ pH بالخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- إذا كان $pI < pH$ (وتسمى أيضا pH_1) فإن الجزيء يكون مشحون بشحنة (-).
- إذا كان $pI > pH$ فإن الجزيء يكون مشحون بشحنة (+).
- تكون الشحنات السالبة والموجبة متعادلة على الجزيئات عند نقطة التعادل الكهربائي، وعند هذه النقطة الجزيئات لا تتحرك في المجال الكهربائي.

نقطة التعادل الكهربائي

□ تسمى هذه القيمة للـ pH التي تعطي حمض أميني متعادل الشحنة الكهربائية

بـ (**Isoelectric Point** ، **Isoelectric pH** ، **pH_I**)

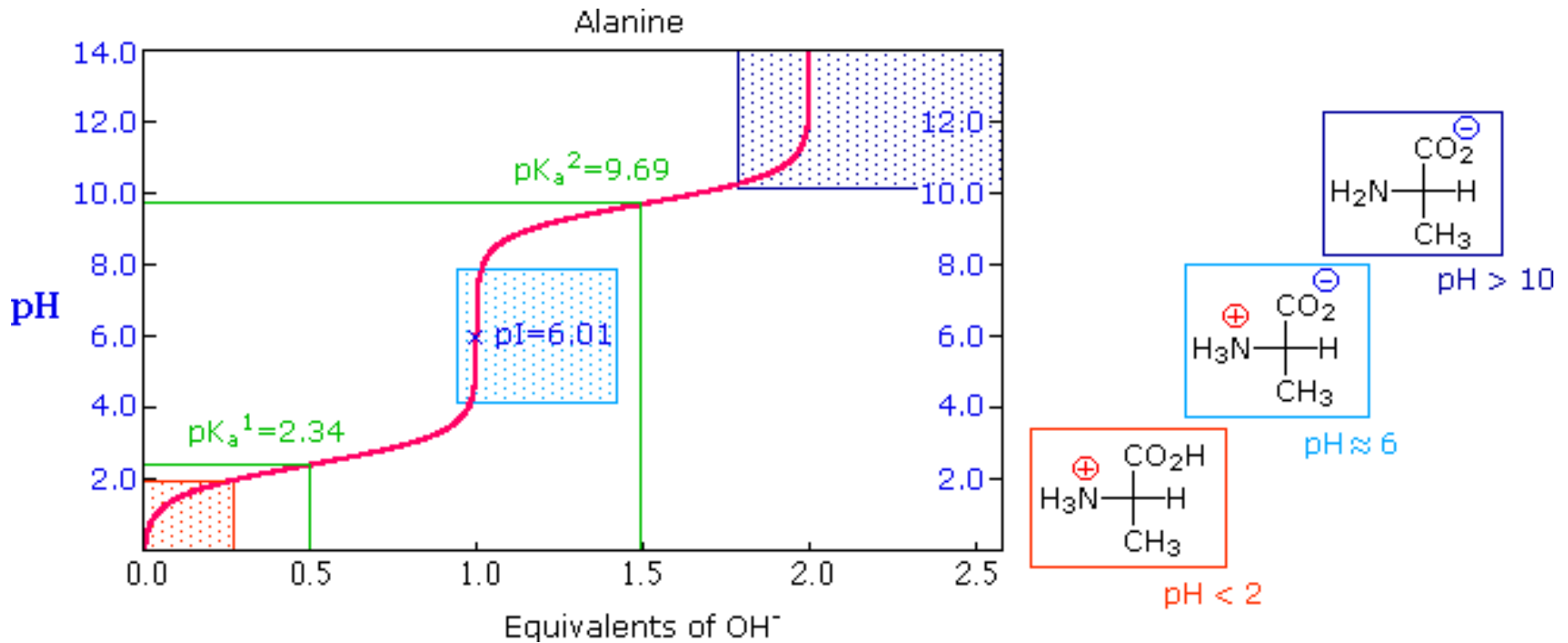
ويرمز لها بالرمز **pI** وهي تمثل المعدل الحسابي لقيمتي الـ **pK**

$$\begin{aligned} \mathbf{pI} &= \frac{1}{2} (\mathbf{pK}_1 + \mathbf{pK}_2) \\ &= \frac{1}{2} (12.03) = 6.02 \end{aligned}$$

- وهكذا فيبلغ الـ **pI** للـ **Ala** 6.02 وتمثل معدل **2.34 - pK₁** و **9.69 - pK₂** / 2

- عندما تكون قيمة الرقم الهيدروجيني أعلى من **pI** فيحتوي الـ **aa** على شحنات سالبة وعندما يكون **pH** أقل من **pI** فيحتوي الـ **aa** على شحنات موجبة.

منحنى معايرة الألنين



منحنى المعايرة للأحماض الأمينية

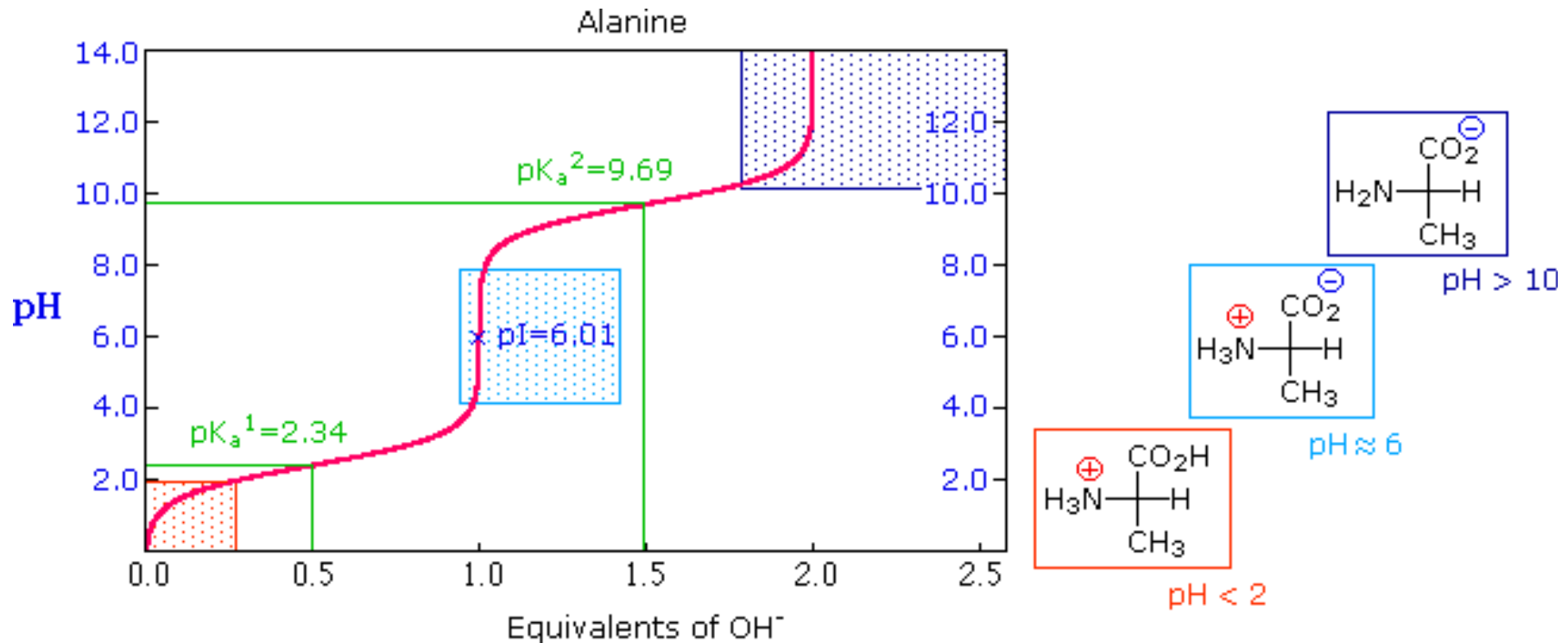
□ أن منحنى المعايرة لجميع الـ a.a التي تحتوي على مجموعة أمين - ألفا - واحدة ومجموعة كربوكسيل - ألفا - واحدة وليس لها مجموعات متأينة أخرى في السلسلة الجانبية " R " يكون مشابهاً تماماً لمنحنى المعايرة للألنين وتتميز هذه المجموعة الحاوية على: **Val , Iso, leu , ala ، Gly**
:Phe , Leu

1. بقيم شبه متساوية للـ pK_1 والمساوية تقريباً لـ 2.2

2. قيم شبه متساوية للـ pK_2 و المساوية تقريباً لـ 9.7.

منحنى معايرة الألنن

- هذا الشكل يبين قيم: $9.69 = pK_2$ و $2.34 = pK_1$ للحمض الأميني الألنن



تأين الأحماض الأمينية

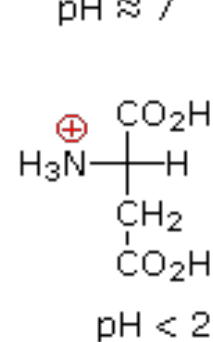
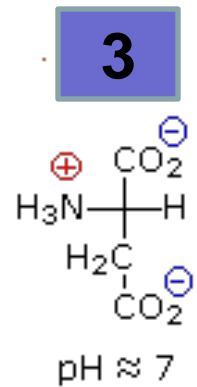
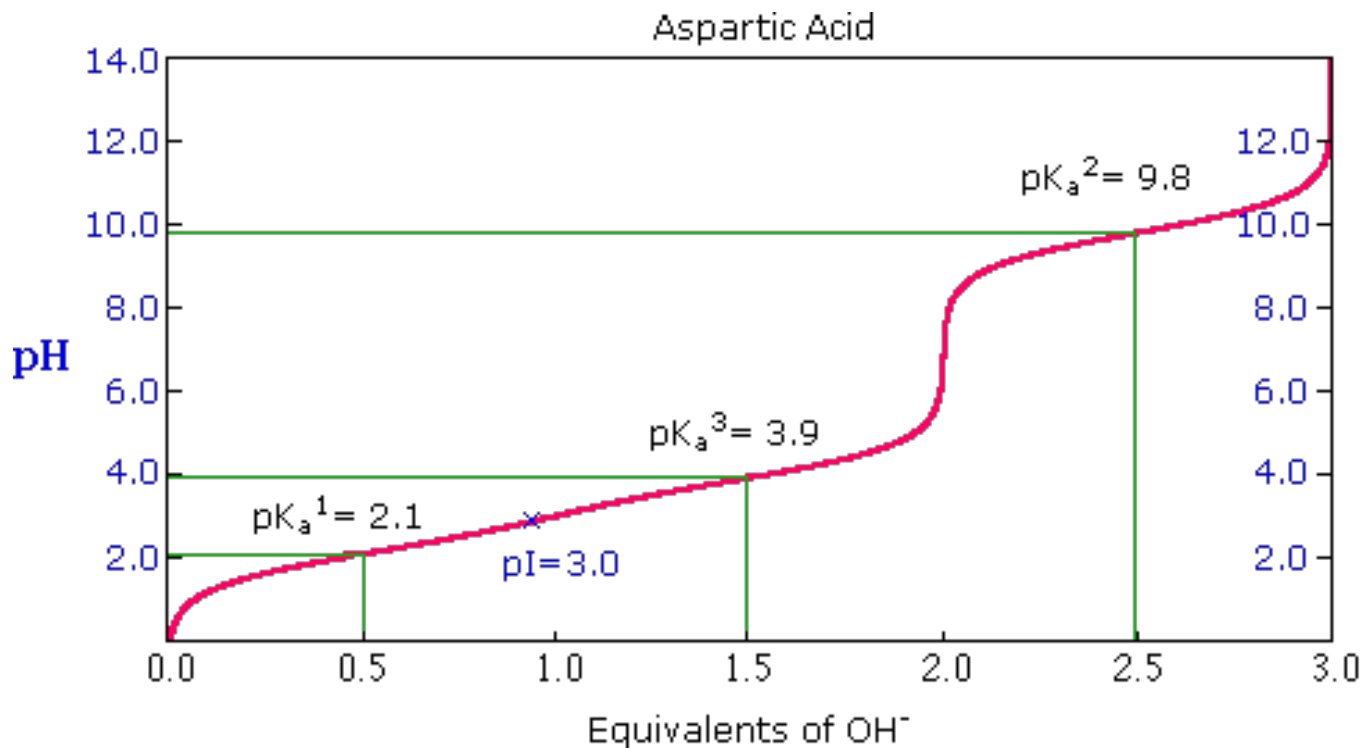
- الأحماض الأمينية التي لها مجاميع R قابلة للتأين لها منحنيات معايرة معقدة حيث أن منحنى المعايرة يتكون من 3 مراحل, هذه المراحل الثلاثة تمثل تفكك المجموعات الثلاثة الوظيفية الموجودة في الحمض الأميني.
- المرحلة الثالثة تتداخل إلى حد معين مع المراحل الأخرى.

منحنى معايرة حمض الأسبارتيك

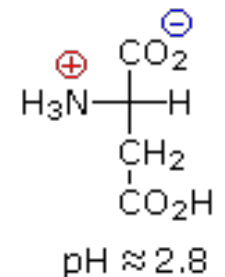
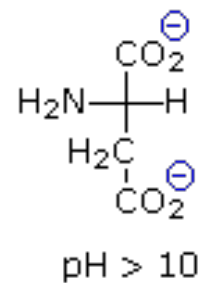
□ مثال : الـ Aspartric acid و Glutamic acid المحتويان على مجموعتين كربوكسليتين (واحدة في الـ R group والأخرى هي من البنية الأساسية للحمض: ألفا -COOH) ، ونتيجة لذلك فلهاذين الحمضين الأمينين مرحلتان للتفكك البروتوني تحت الرقم الهيدروجيني 7.0.

■ نقطة التعادل الكهربائي للـ Aspartric acid تكون عند $pH = 3$ ($pI = pH = 3$) .

منحنى معايرة حمض الأسبارتيك

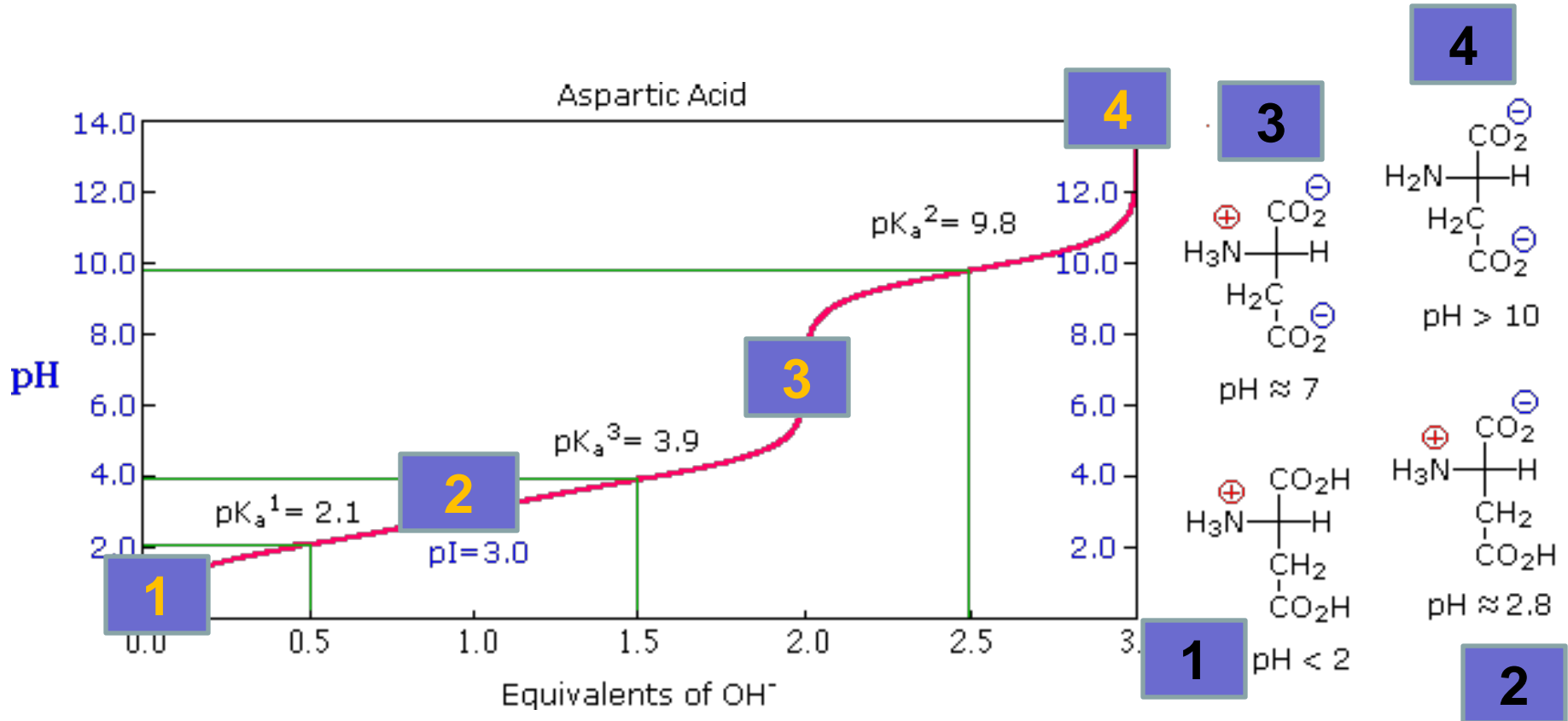


1



2

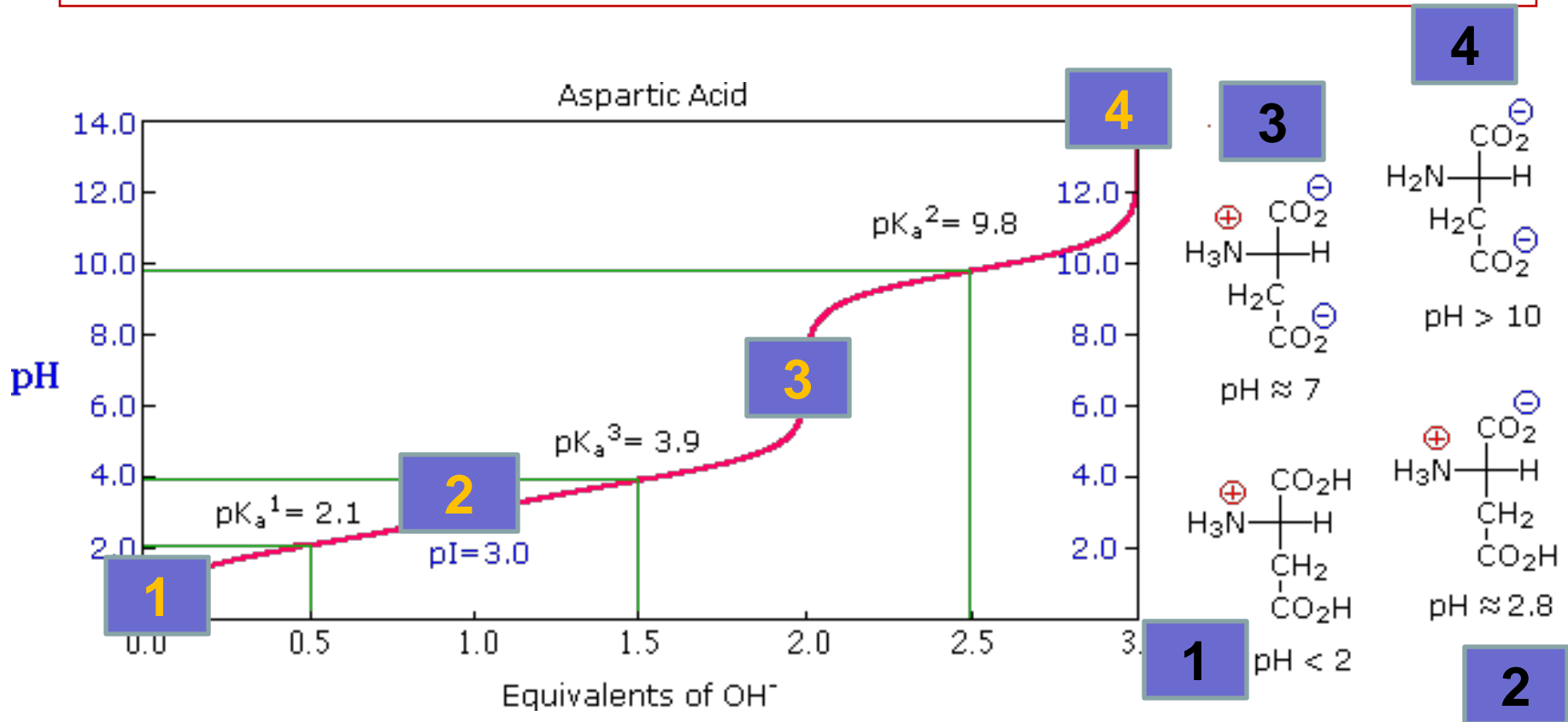
منحنى معايرة حمض الأسبارتيك



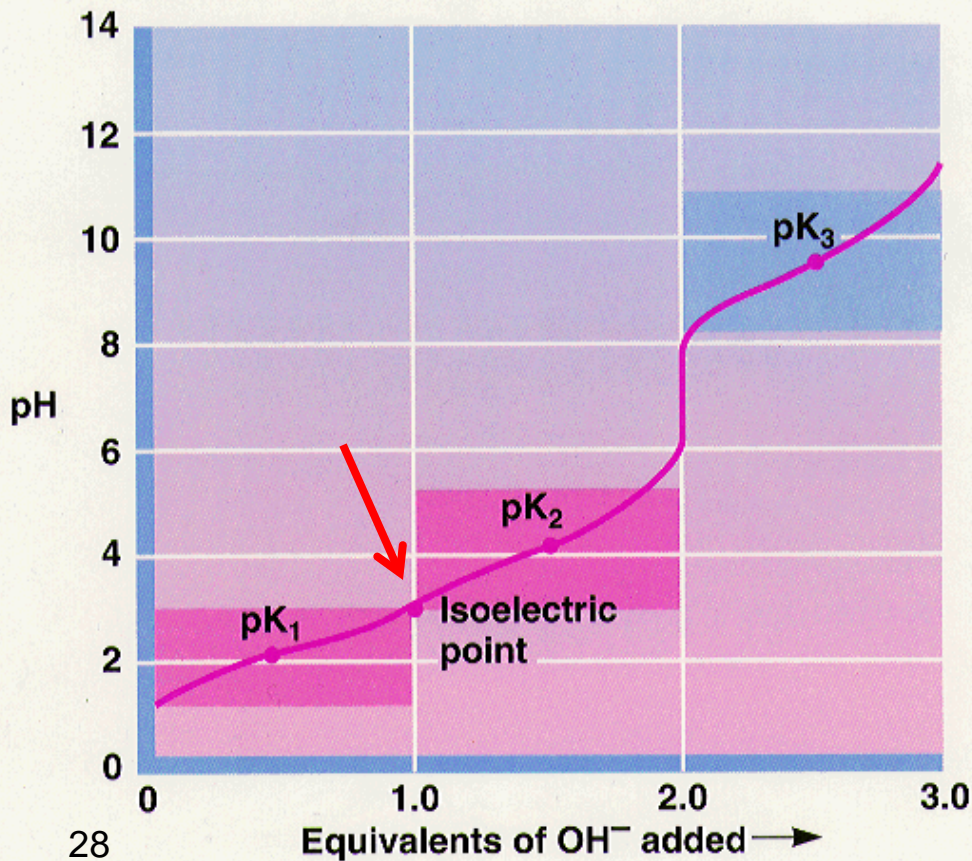
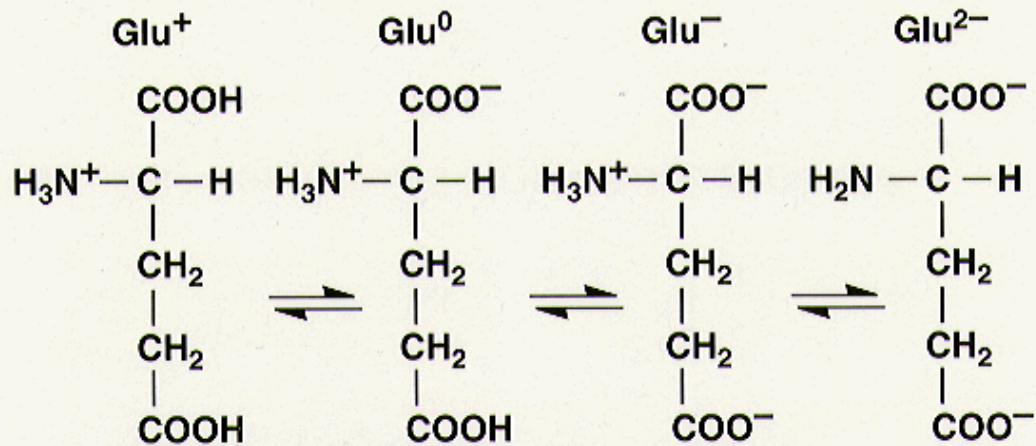
- عند 1، 2، 3، 4 100% من صنف واحد فقط من أصناف حمض الأسبارتيك.
- أصناف حمض الأسبارتيك = جزيئات حمض الأسبارتيك التي كل جزيء منها صافي الشحنة التي عليه تختلف عن الآخر.

منحنى معايرة حمض الأسبارتيك

حمض الأسبارتيك له pI حامضية



$$pI = \frac{pKa1 + pKa3}{2} = \frac{2.1 + 3.9}{2} = 3$$

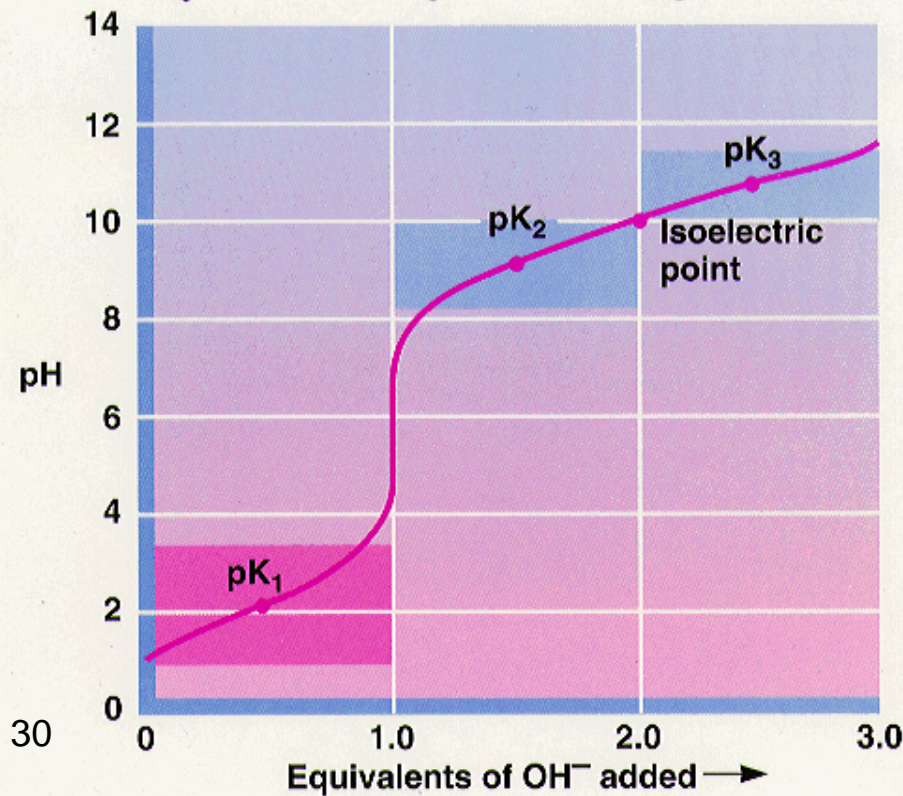
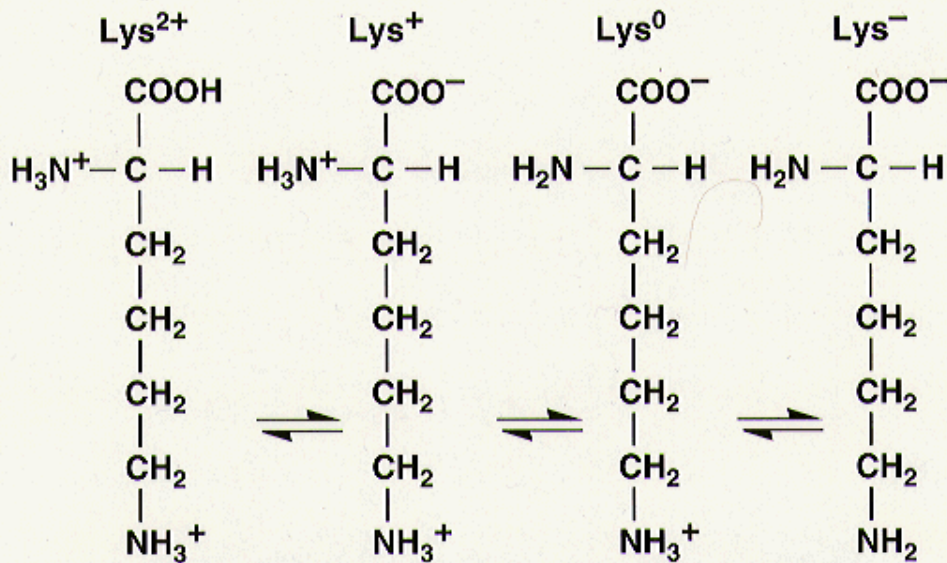


منحنى معايرة حمض الجلوتاميك (Glutamic Acid)

منحنى معايرة اللايسين

- الحمض الأميني الـ Lys يحتوي على مجموعتين أمينيتين (الألفا والأخرى في مجموعة R) كلاهما يتفكك عند درجة أعلى من الرقم الهيدروجيني 7.0 وتكون الـ pI عالية نسبياً: $pI = 10.5$ (قاعدية).

- أهم النتائج العملية (المستفاد منها) من منحنى معايرة الحمض الأميني الذي يوضح السلوك الحمضي – القاعدي للحمض الأميني هي : (i) معرفة الشحنات الكهربائية التي تحدد حركة الحمض الأميني في أي اتجاه سيكون عند تسليط تيار كهربائي على محلول الحمض الأميني. (ii) تدل على نسبة تراكيز أصناف الحمض الأميني عند أي نقطة من نقاط منحنى المعايرة.



منحني معايرة
 اللايسين
 (Lysine)

$$\text{pI for Lys} = \frac{\text{pK}_2 + \text{pK}_3}{2}$$

منحنى معايرة الأرجينين

