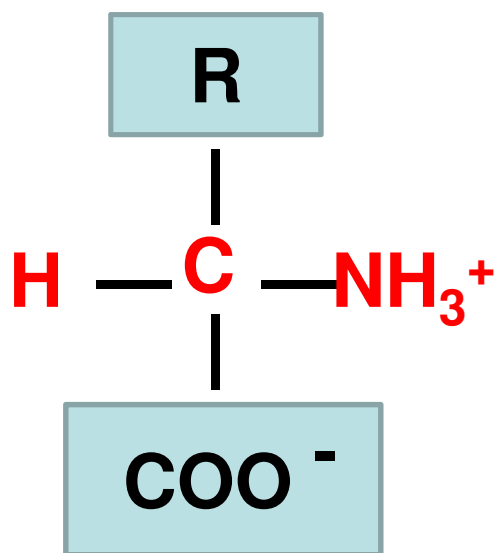


منحنيات المعايرة للأحماض الأمينية

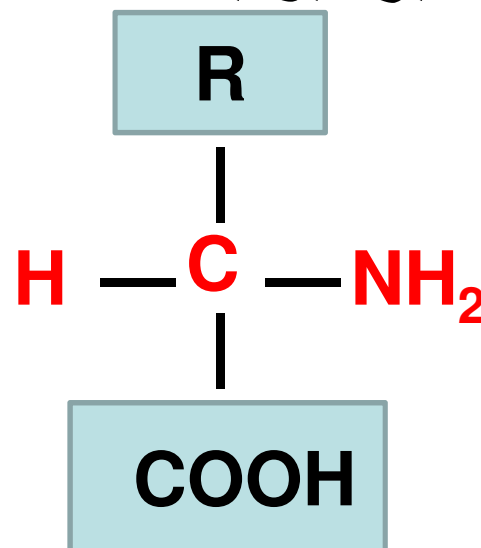
منحنيات المعايرة للأحماض الأمينية

□ الخصائص الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية :

- تكون الأحماض الأمينية (aa) المتبلورة في محاليل مائية متعادلة بحالة أيونية كاملة تسمى بأيونات ثنائية القطب أو أيون أمفوتيري (**زويتر أيون** Zwitter-ions) أكثر من كونها بحالة غير أيونية .



(أيون ثنائي القطب)
زويتر أيون
أمفوتيري



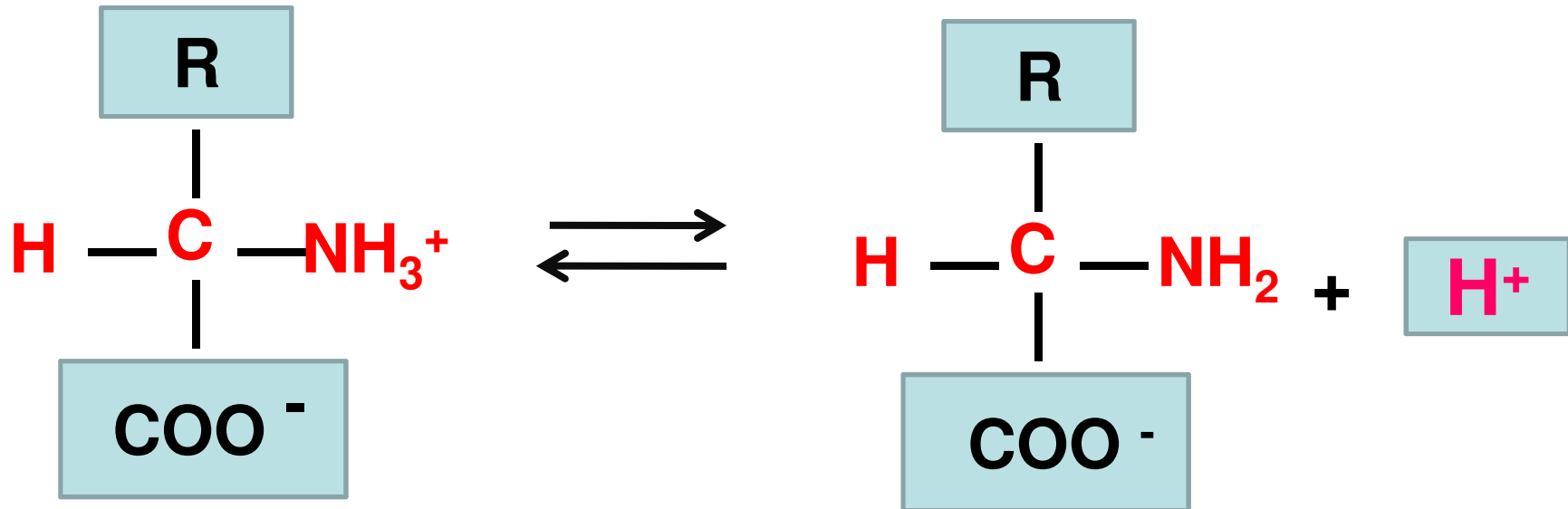
شكل غير متفكك (غير متأين)

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

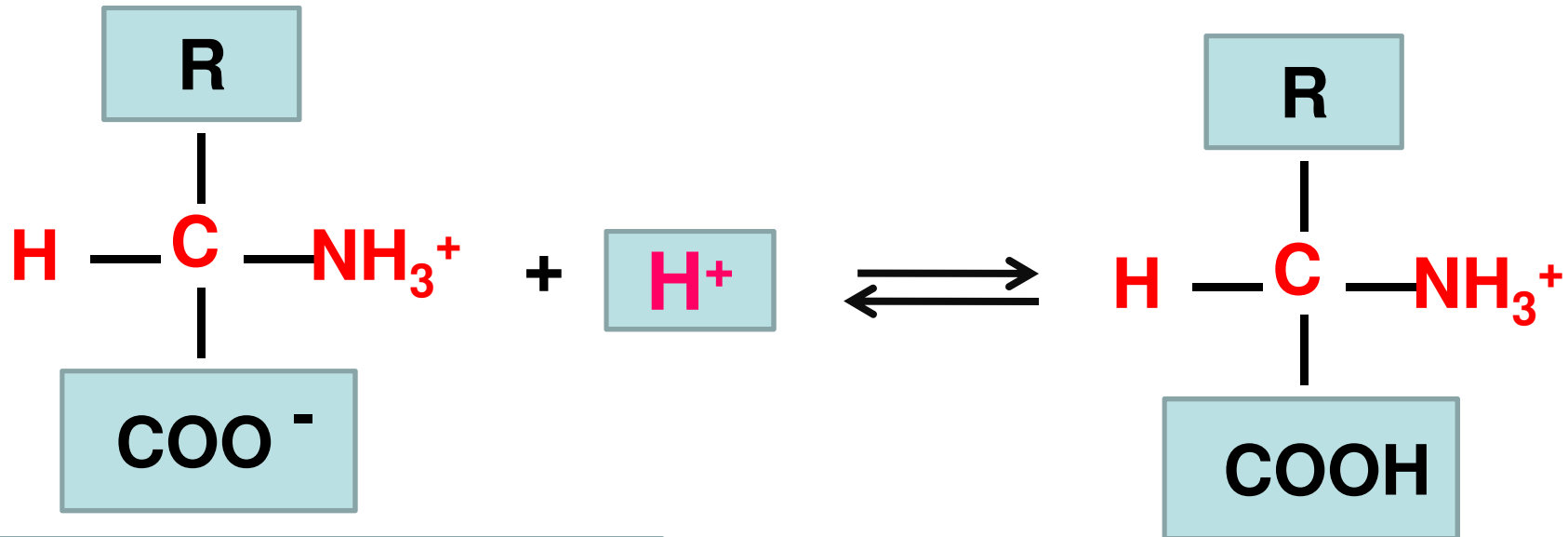
- عند إذابة الحمض الأميني الأمفوتيري مثل Ala في الماء فإنه إما يسلك سلوك حمض (واهب للبروتونات):



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 **بالأمفولايت** أي مواد لها صفات أمفوتيرية (ذات أيونين) والأمفولايت مصطلح مختصر للإلكتروليت الأمفوتيري (يتصرف كحمض و يتصرف كقاعدة).

تعريف برونشتد ولاوري للأحماض والقواعد

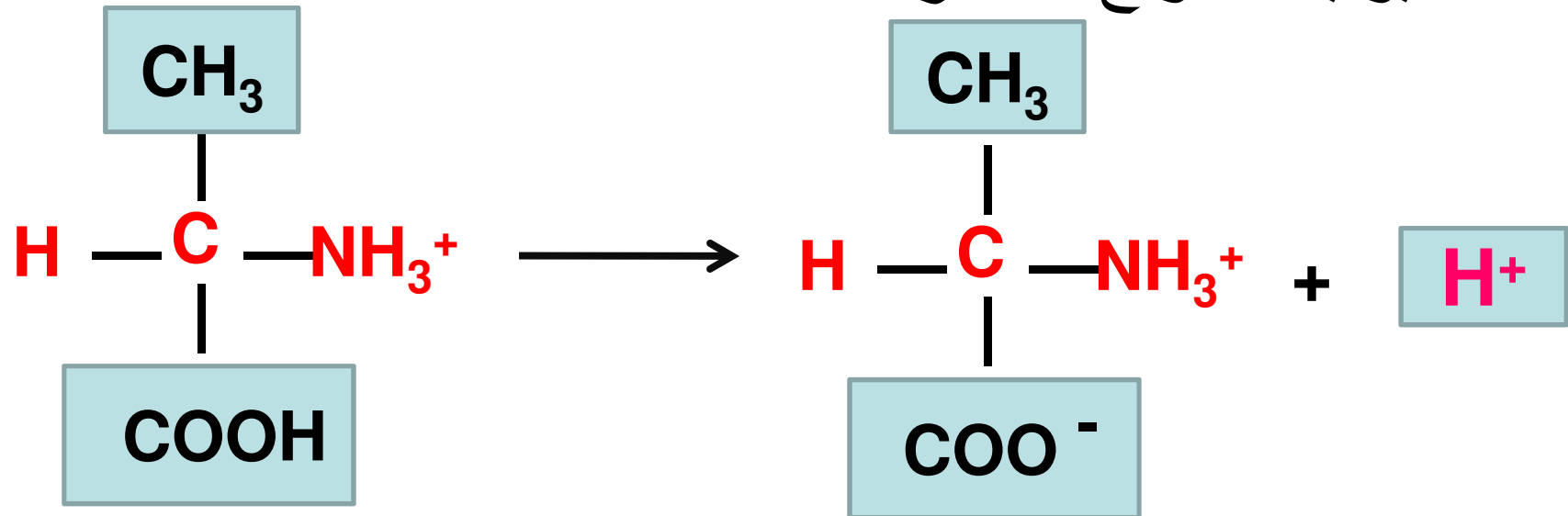
- يعبر عن السلوك الحامضي - القاعدي للأمفولايت (التي من ضمنها aa.s) بنظرية برونشتد ولاوري للأحماض والقواعد ويعتبر ال-aa - ألفا - أحادي الأمين وأحادي الكربوكسيل ، مثل Ala ، حامض أميني ثنائي البروتون .

معايرة الأئين

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

معايرة الأئين

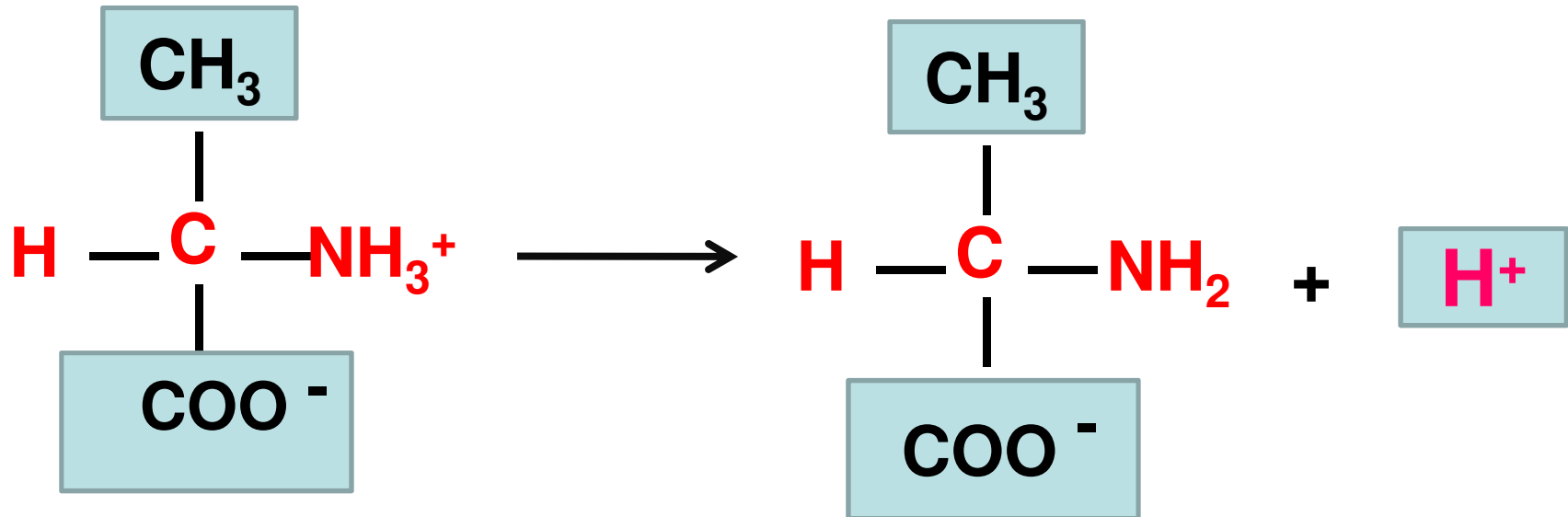
*ويمكن أن يعبر عن هذا النمط من المعايرة ثنائية المرحلة ، مع هيروكسيد الصوديوم، بالمعادلات الآتية المشيرة إلى الطبيعة الأيونية للأنواع المشاركة .



في الوسط الحمضي

معايرة الأئين

في الوسط القاعدي



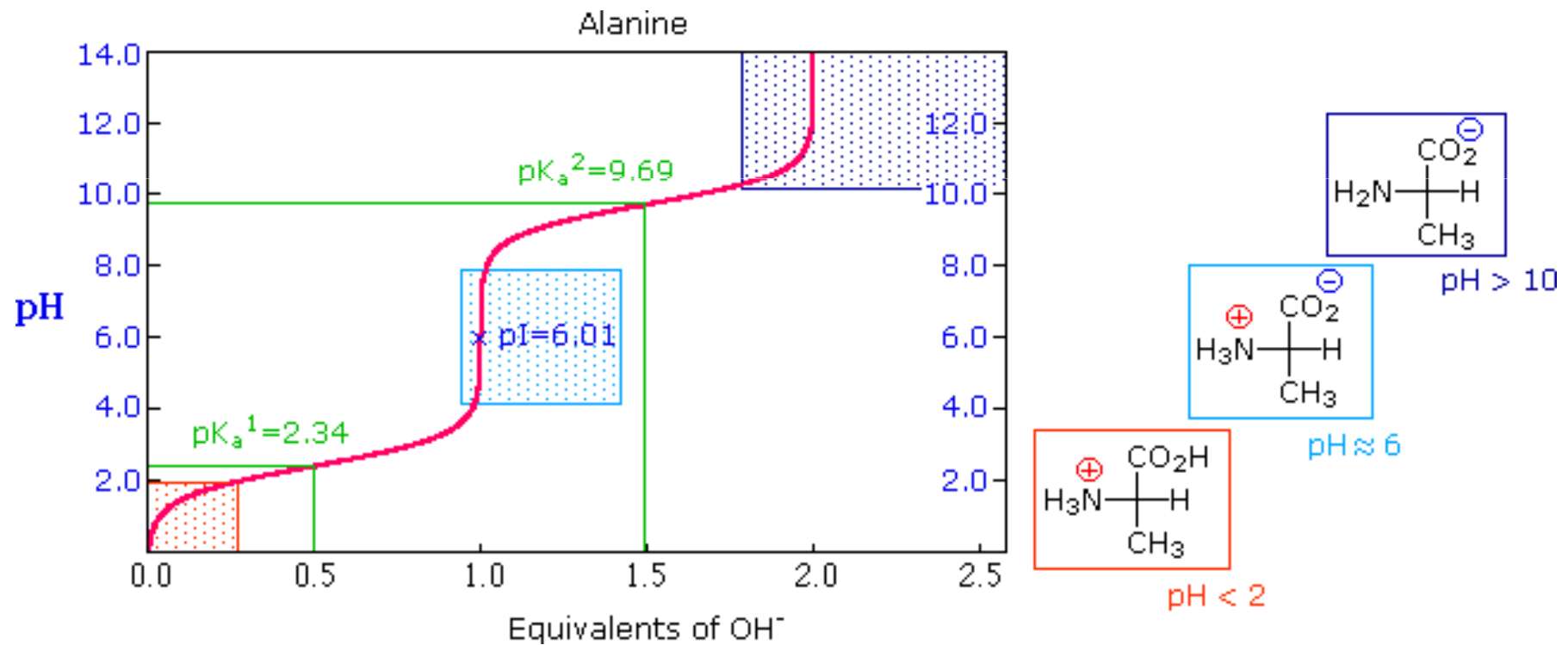
منحنى معايرة الأليينين

- يبين الشكل التالي منحنى المعايرة للـ Ala الذي له مرحلتان متميزتان مطابقتان لمعايرة البروتونين من الأنواع المشبعة بالبروتونات .

منحنى معايرة الأئين

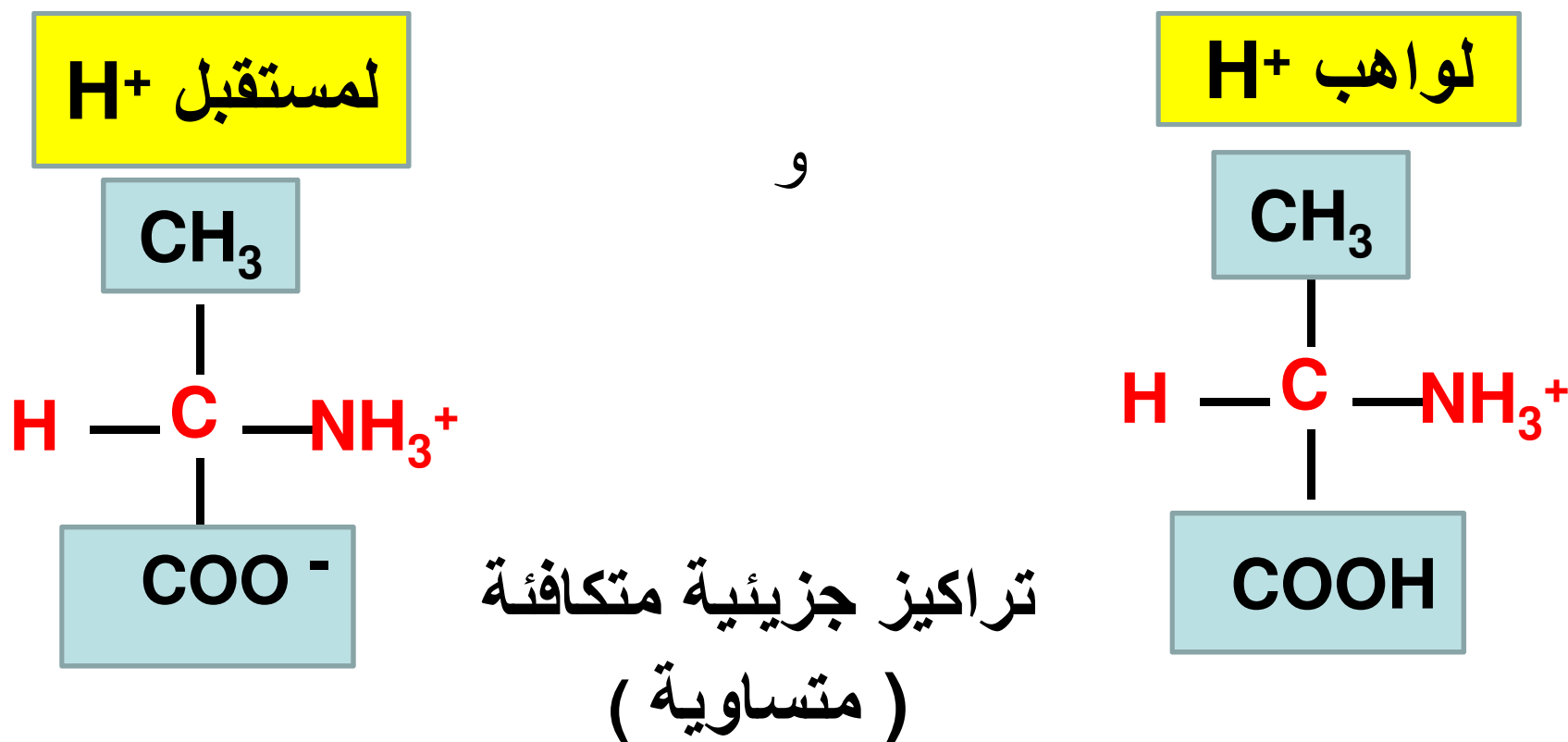
- في كل مرحلة من المنحنى نقطة وسطية يكون عندها الرقم الهيدروجيني مساوياً للـ pK ، للجزيء البروتوني المعاير .

منحنى معايرة الألبين



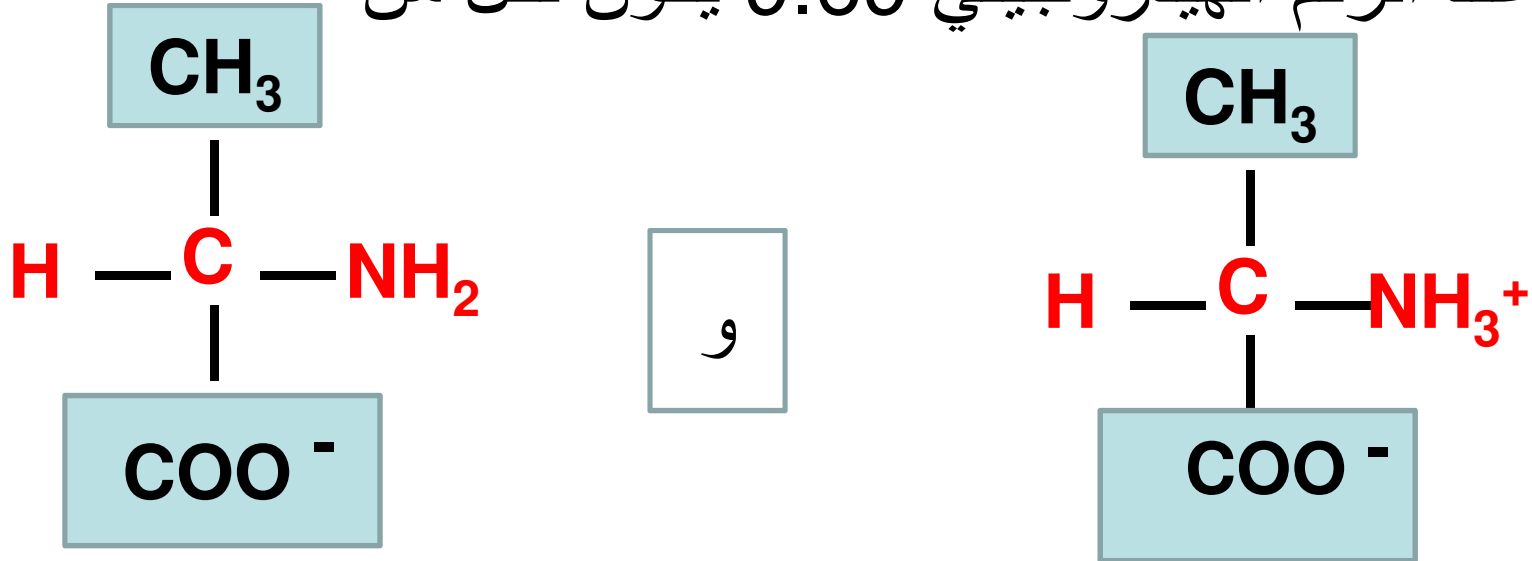
منحنى معايرة الأئين

- وتكون الخطوة الأولى للمنحنى التي نقطتها الوسطية عند pH (الرقم الهيدروجيني) 2.34 مماثلة لإزالة البروتون من الجزيء NH_3^+ وعند الرقم الذي يبلغ 2.34 يكون:



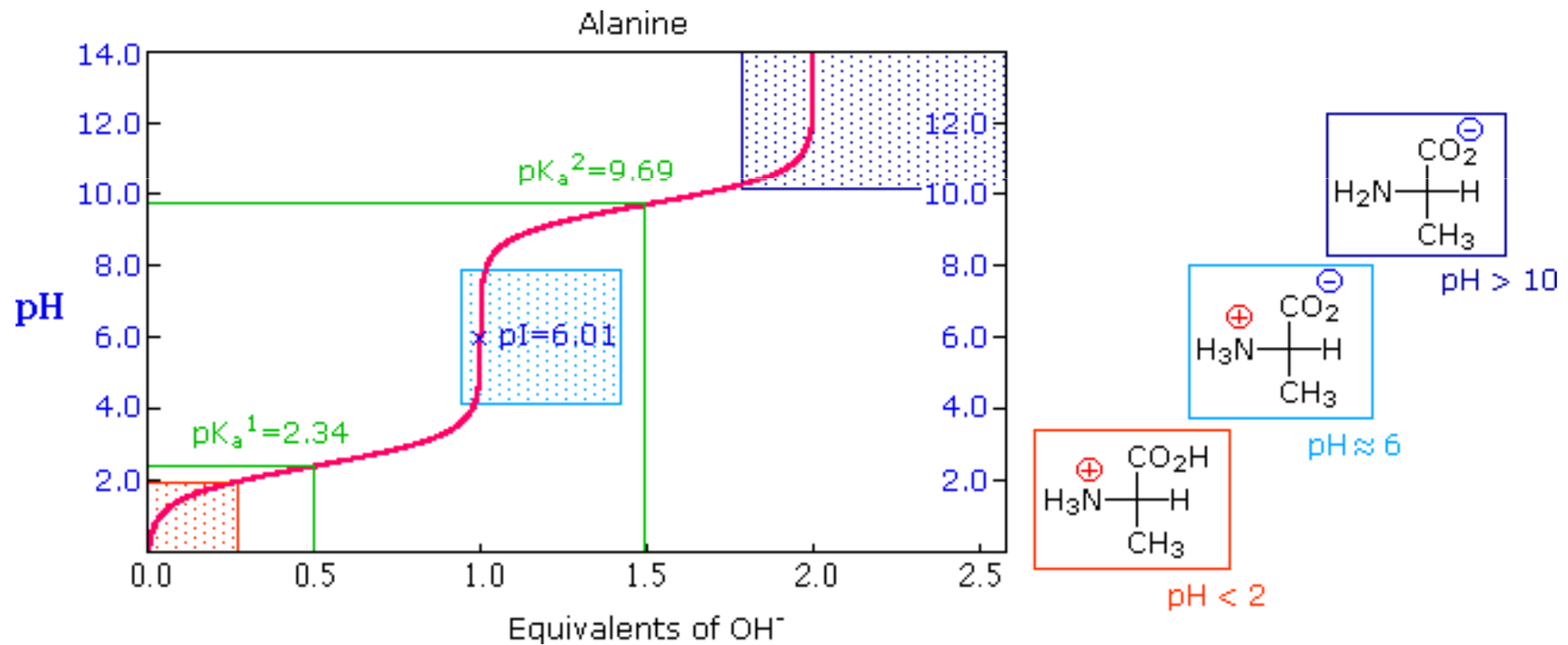
منحنى معايرة الأئين

- عند الرقم الهيدروجيني 9.69 يكون لكل من



تراكيز جزيئية متساوية (متكافئة) ويمكن التعبير حسابياً عن كل من خطوتي المنحنى الثنائي الطور بمعادلة هندرسن – هازلباخ ، وبهذا يمكن حساب نسب لأنواع 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 $pH < pI$ فإن الجزيء يكون مشحون بشحنة (-)
- إذا كان $pH > pI$ 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

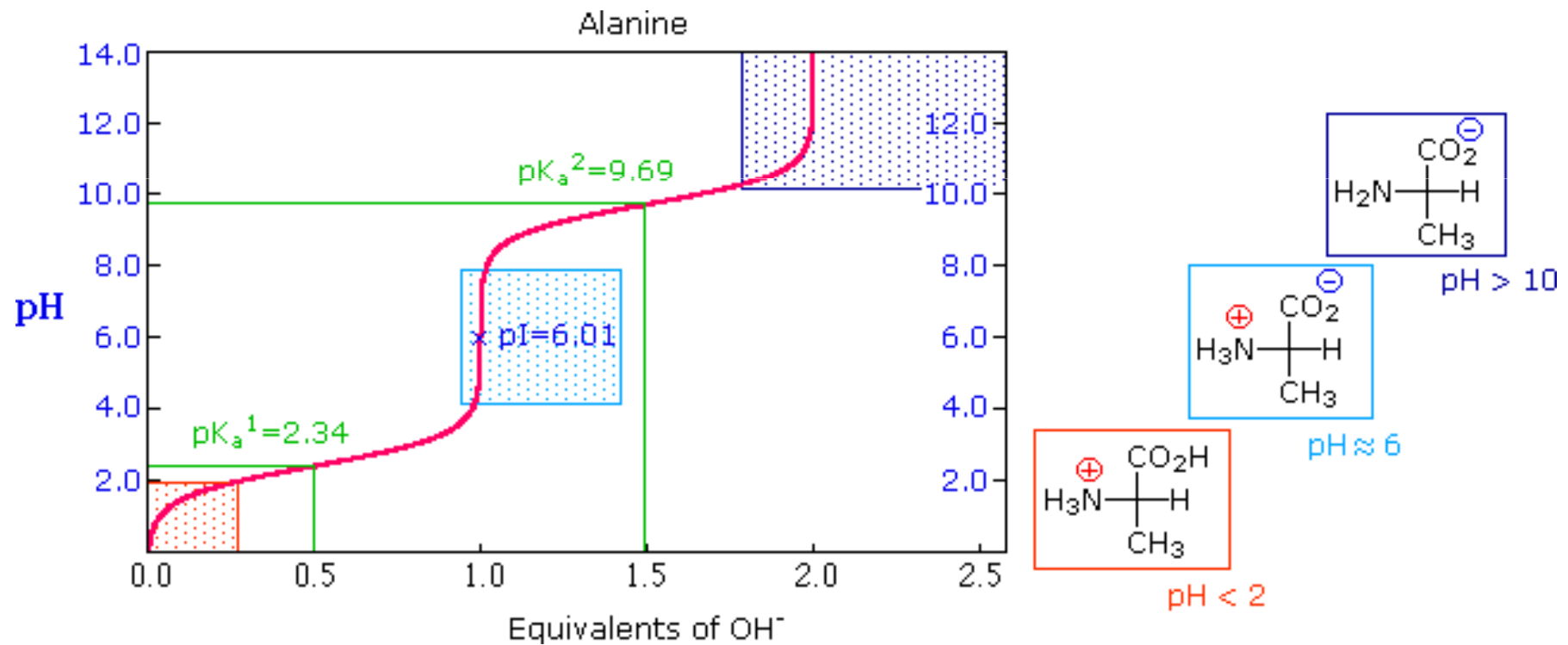
* وتسمى هذه القيمة للـ pH المتعادلة الشحنة الكهربائية

بـ (Isoelectric Point , Isoelectric pH) ويرمز لها بالرمز pH_1 وهي تمثل المعدل الحسابي لقيمتي الـ pK_1

$$pH_1 = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$
$$= \frac{1}{2} (12.03) = 6.02$$

- وهكذا فيبلغ الـ pH_1 للـ Ala 6.02 وتمثل معدل pK_1 - 2.34 و 9.69 - pK_2 وعندما تكون قيمة الرقم الهيدروجيني أعلى من pH_1 فيحتوي الـ aa على شحنات سالبة وعندما يكون pH أقل من pH_1 فيحتوي الـ aa على شحنات موجبة.

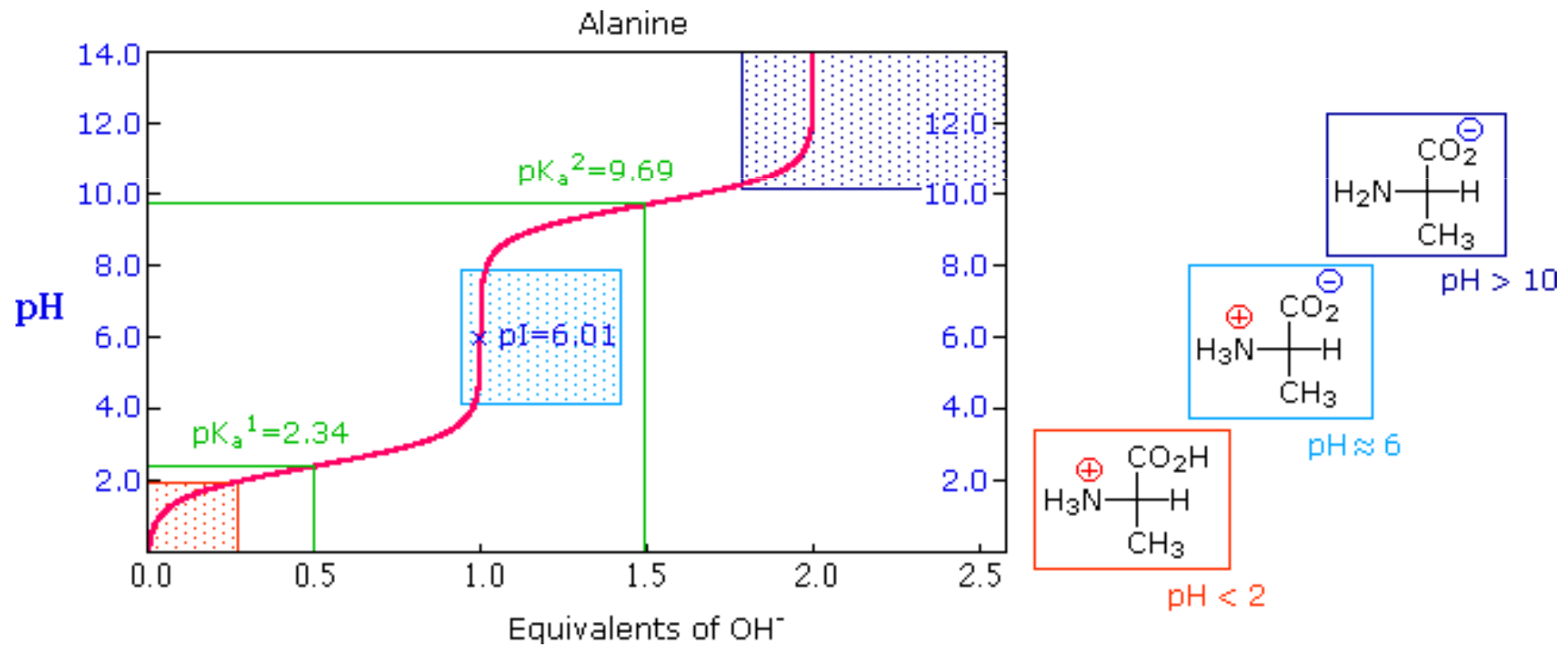
منحنى معايرة الألنين



منحنى المعايرة للأحماض الأمينية

- أن منحنى المعايرة لجميع الـ a.a التي تحتوي على مجموعة أمين - ألفا - واحدة ومجموعة كربوكسيل واحدة وليس لها مجموعات أيونية أخرى في السلسلة الجانبية R.
- يكون مشابهاً تماماً لمنحنى المعايرة الألينيين وتتميز هذه المجموعة الحاوية على Gly, ala, leu, Iso, Val , Phe , Leu بقدم متساوية للـ pK_1 والمساوية تقريباً لـ 2.2 والـ pK_2 المساوية لـ 9.7.

منحنى معايرة الألنين



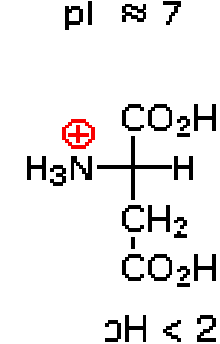
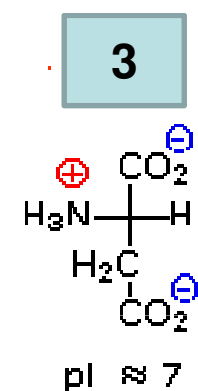
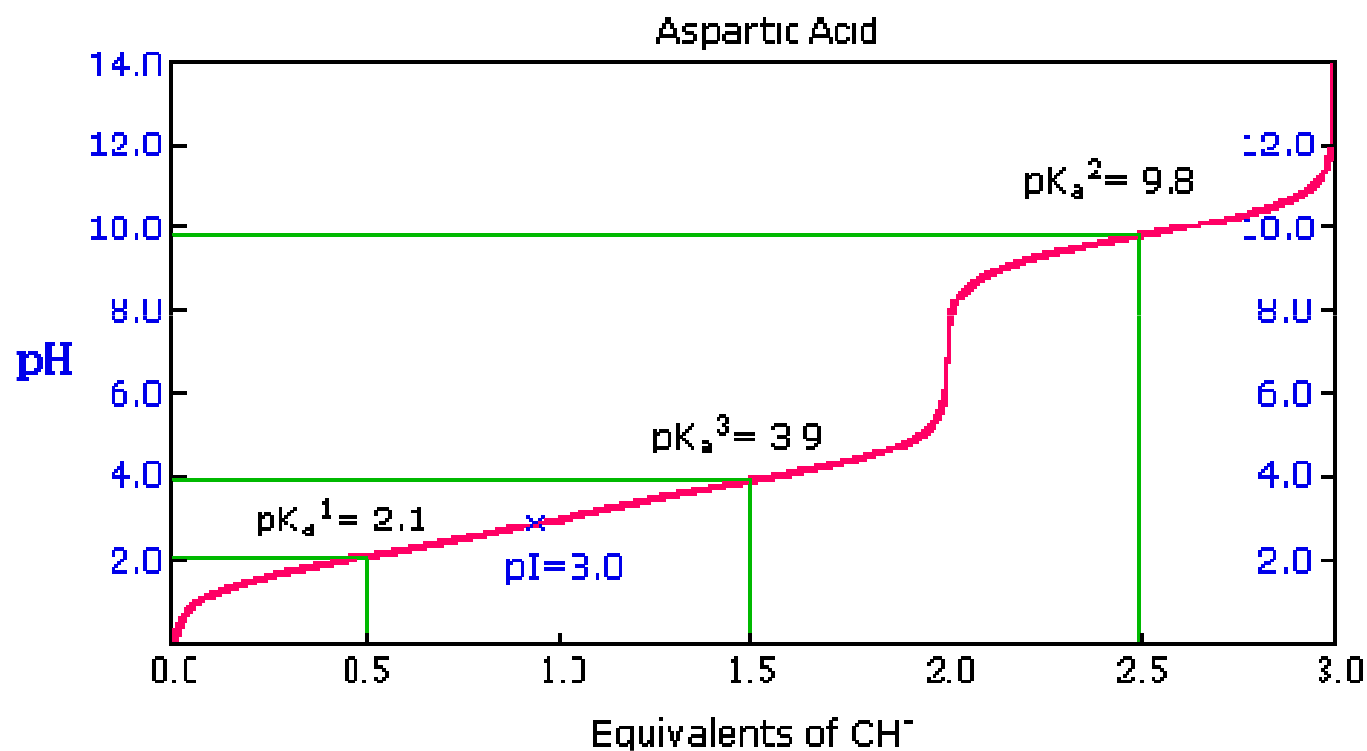
تأين الأحماض الأمينية

* الأحماض الأمينية التي لها مجاميع R متأينة لها منحنيات معايرة معقدة ، تتكون من ٣ مراحل، حيث ان مراحلها الثلاثة مطابقة للمراحل الثلاثة للتفكك، المرحلة الثالثة تتداخل إلى حد معين مع المراحل الأخرى.

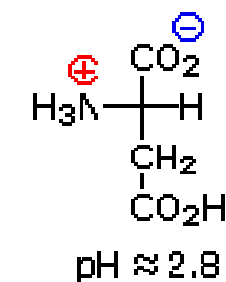
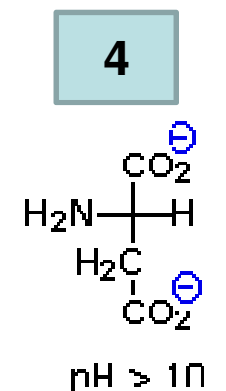
منحنى معايرة حمض الأسبارتيك

مثال: ال- Aspartic acid و Glutamic acid aa
المحتويان على مجموعتين كربوكسليتين (واحدة في
ال- R group والأخرى هي من البنية الأساسية للحمض) ،
ونتيجة لذلك فلهما مرحلتان للتفكك البروتوني تحت الرقم
الهيدروجيني 7.0 وتكون درجة الحامضية مساوية لجهد
كهربائي منخفض وتساوي pH_1 4.0 .

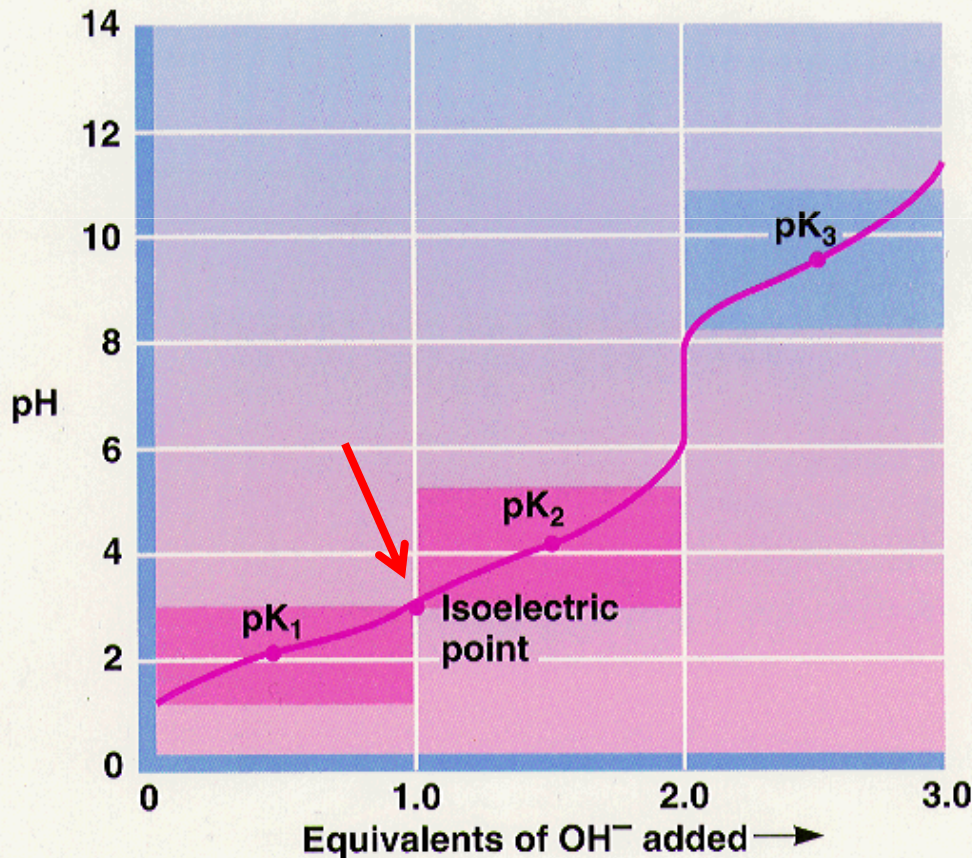
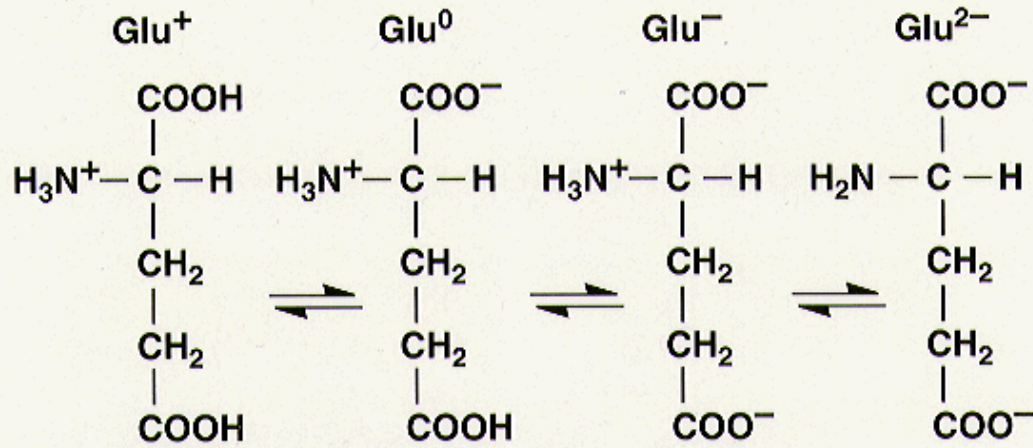
منحنى معايرة حمض الأسبارتيك



1



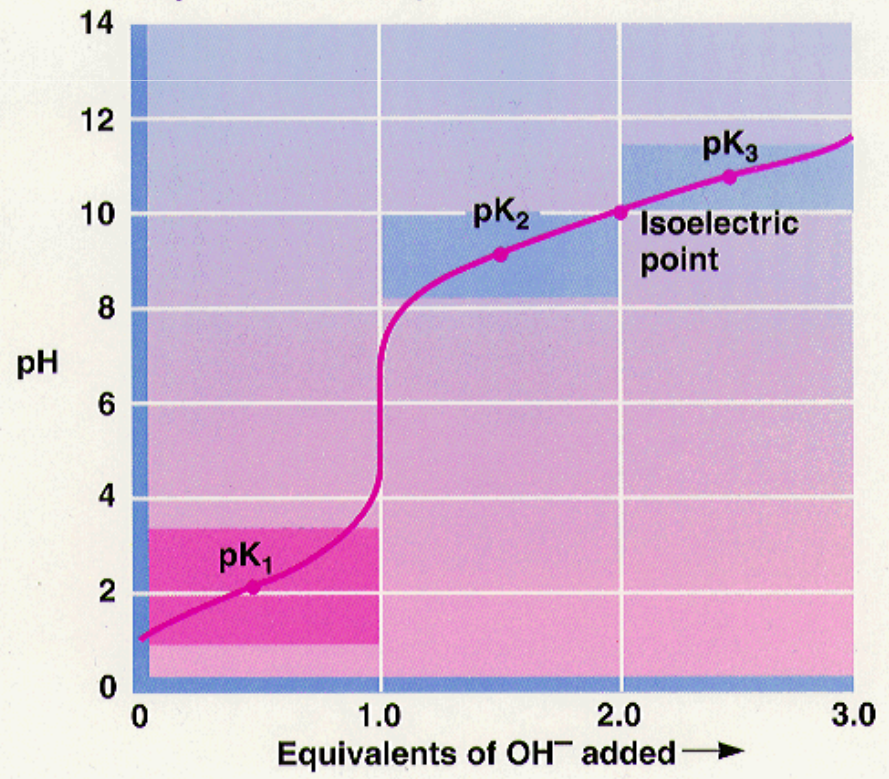
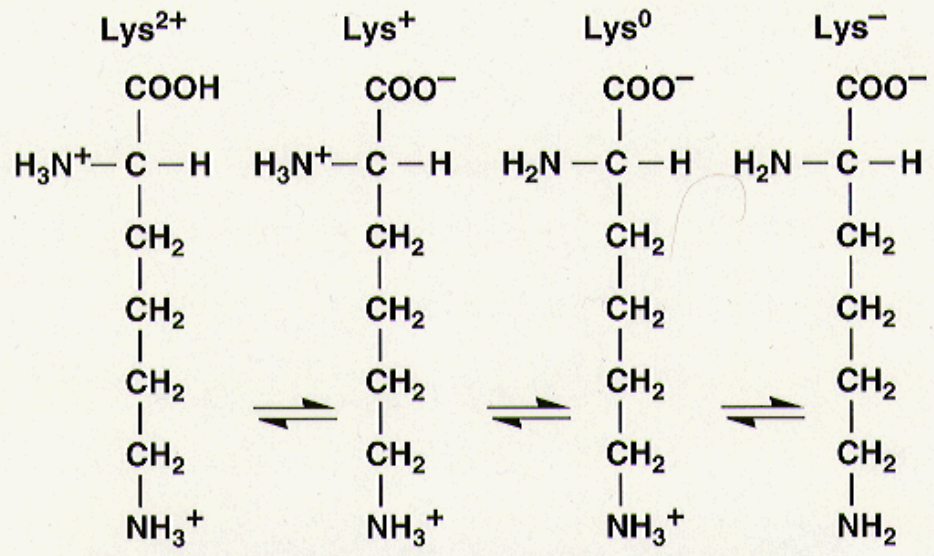
2



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 pH_1 عالية نسبياً $pH_1= 10.5$
- أهم النتائج العملية للسلوك الحمضي – القاعدي للأحماض الأمينية معرفة الشحنات الكهربائية التي تدل على نسبة انتقال واتجاه كل aa في المجال الكهربائي من قيمة الـ pH



منحنى معايرة اللايسين (Lysine)

منحنى معايرة الأرجينين

