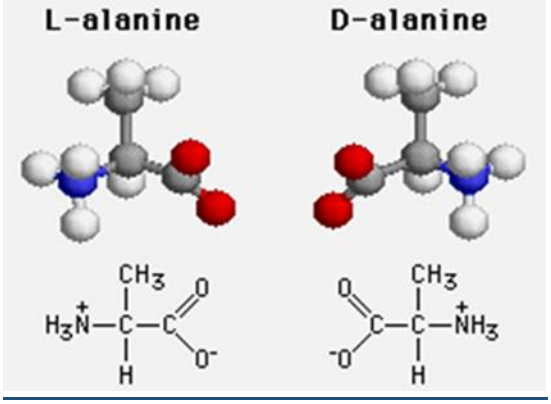
التماثل البصري

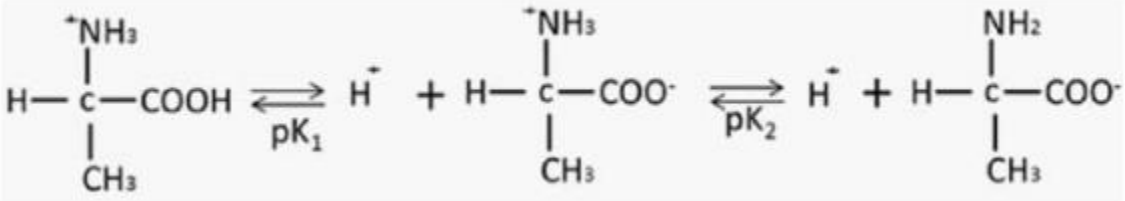
جميع الأحماض الألفا-أمينية، باستثناء الكلايسين، يكون الكاربون-ألفا كيرالي Chiral أو مركز ناشط بصريا .ونتيجة لهذه الخاصية، فان كل حامض ألفا-أميني متواجد في الطبيعة على شكل نظيرين بصريين Stereoisomers، وتكون اما Dاو L ، وفقاً لمجاميع OH– اما على يمين او على يسار ذرة الكاربون الكيرالية الأبعد عن مجموعة الكاربونيل الالديهايدية أو الكيتونية.



تمتلك جميع الأحماض الأمينية الموجودة في الطبيعة تقريباً التوزيع الفضائي بشكل L- ولكن عزلت بعضها بشكل D- من الجدار الخلوي للكائنات المجهرية مثل D-الانين وD-كلوتاميك.

نقطة التعادل الكهربائي للأحماض الأمينية (pI)

بالنظر لاحتواء الأحماض الامينية على مجموعتي الأمين والكاربوكسيل لذا فأنها تعتبر ثنائية القطب أي تعمل كحامض أو كقاعدة وتسمى امفوتيرية أي تفقد وتكتسب بروتون لهذا فانها إذا وضعت في محاليل حامضية قوية pH = 1 تتقبل بروتون وتنشحن بشحنة (+) واذا وضعت في محاليل قاعدية قوية تفقد بروتون وتنشحن بشحنة (-) .



ولكل حامض أميني نقطة تعادل كهربائي أو isoelectric point (pI), وهي درجة ال pH التي تتساوى فيها عدد الشحنات الموجبة في الحامض مع عدد الشحنات السالبة وتكون محصلة الشحنة تساوي صفر وتتحدد قيمتها تبعاً لنوع الحامض الأميني فلا يبدي الحامض الأميني حينئذ صفات حامضية ولا صفات قاعدية ولا يتحرك في المجال الكهربائي. وعلى هذا الاساس إذا وضعت الحوامض الأمينية في وسط أشد قلوية من نقطة ال pI فإنها تبدو كحوامض، وإذا وضعت في وسط أشد حموضة من نقطة ال pI فإنها تبدو كقلويات.

فتحسب نقطة التعادل الكهربائي لأي حامض أميني من متوسط الأسين الأيونيين لمجموعتي الكربوكسيل و الأمين كالتالي:

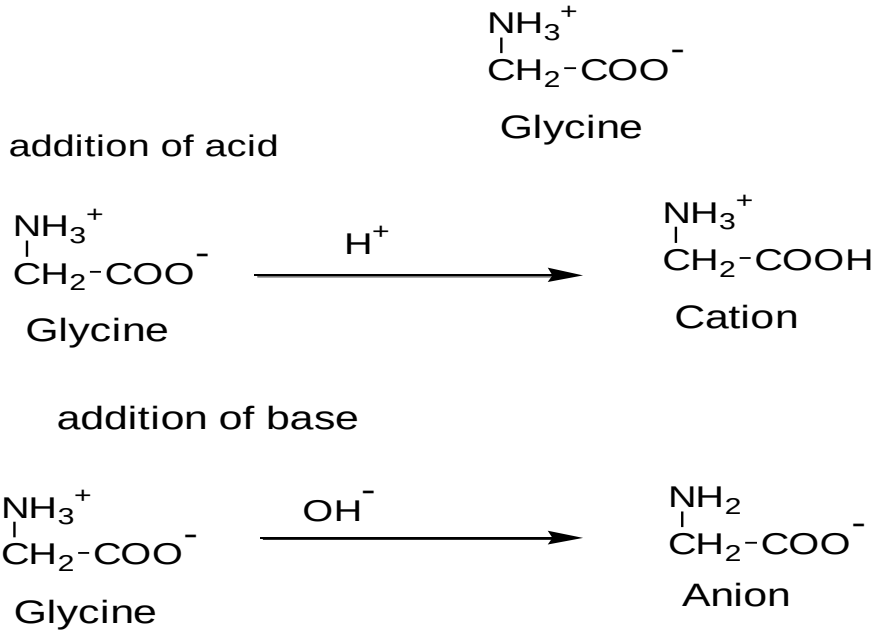
$$pI = 1/2(pK_1+pK_2)$$

ex. pI of Gly = 1/2 (2.4+9.8) = 6.1

سؤال

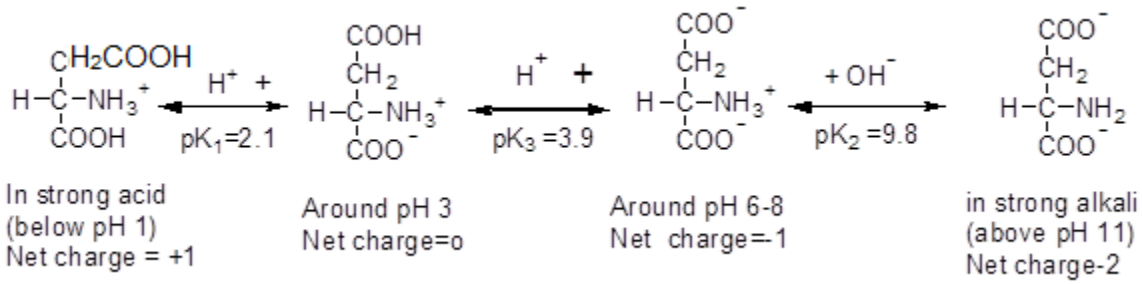
بين كيف تكون صيغة جزيئة الكلايسين في نقطة التعادل الكهربائي. ما التغير الذي يحدث عند اضافة (a) حامض (b) قاعدة على تلك الصيغة ؟

الجواب: صيغة الكلايسين في نقطة التعادل الكهربائي تكون:



ملاحظة:

اذا احتوى الحامض الأميني على مجموعتي كربوكسيل مثل Asp أو مجموعتي أمين مثل Lys فان ال pI تحسب من متوسط الأسين الأيونيين لمجموعتي الكاربوكسيل في حالة ال Asp و متوسط الأسين الأيونيين لمجموعتي الأمين في حالة ال Lys ومثال لحامض ال Asp:



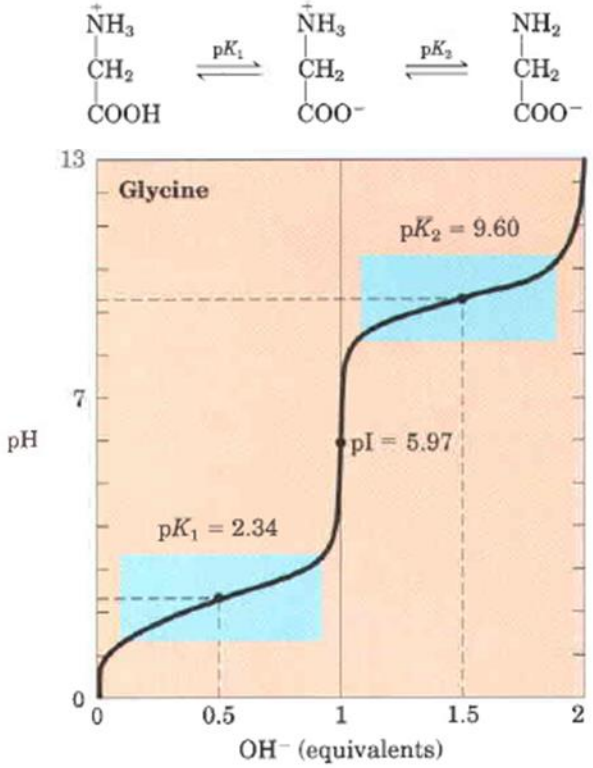
وفيما يلي نقاط التعادل الكهربائي لبعض الحوامض الأمينية:

Amino acid	pKa_1	pKa_2	pKa_3	pI
Glycine	2.34	9.60	---	5.97
Alanine	2.34	9.69	---	6.00
Valine	2.32	9.62	---	5.96
Leucine	2.36	9.60	---	5.98
Isoleucine	2.36	9.60	---	6.02
Methionine	2.28	9.21	---	5.74
Proline	1.99	10.60	---	6.30
Phenylalanine	1.83	9.13	---	5.48
Tryptophan	2.83	9.39	---	5.89
Asparagine	2.02	8.80	---	5.41
Glutamine	2.17	9.13	---	5.65
Serine	2.21	9.15	---	5.68
Threonine	2.09	9.10	---	5.60
Tyrosine	2.20	9.11	---	5.66
Cysteine	1.96	8.18	---	5.07
Aspartic acid	1.88	9.60	3.65	2.77
Glutamic acid	2.19	9.67	4.25	3.22
Lysine	2.18	8.95	10.53	9.74
Arginine	2.17	9.04	12.48	10.76
Histidine	1.82	9.17	6.00	7.59

منحنيات المعايرة للأحماض الأمينية

معايرة الكلايسين

الحامض الأميني ثنائي البروتون عندما يكون مشبعاً تماماً بالبروتونات في وسط جامضي قوي (أي أن مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين مشبعتان بالبروتونات) في هذه الحالة يستطيع هذا الحامض الأميني وهب بروتونين خلال المعايرة التامة مع القاعدة.



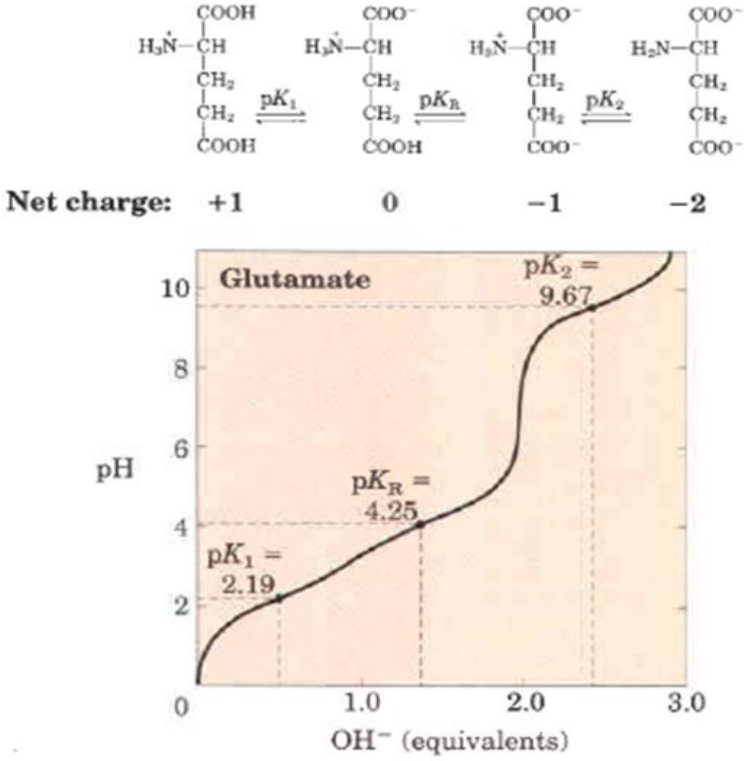
يظهر منحني المعايرة بمرحلتين متميزتين كل مرحلة تشير الى ازالة البروتونات من احدى المجموعتين. ففي الوسط الحامضي القوي تكون صيغة الكلايسين $^{+}NH_3 - CH_2 - COOH$.

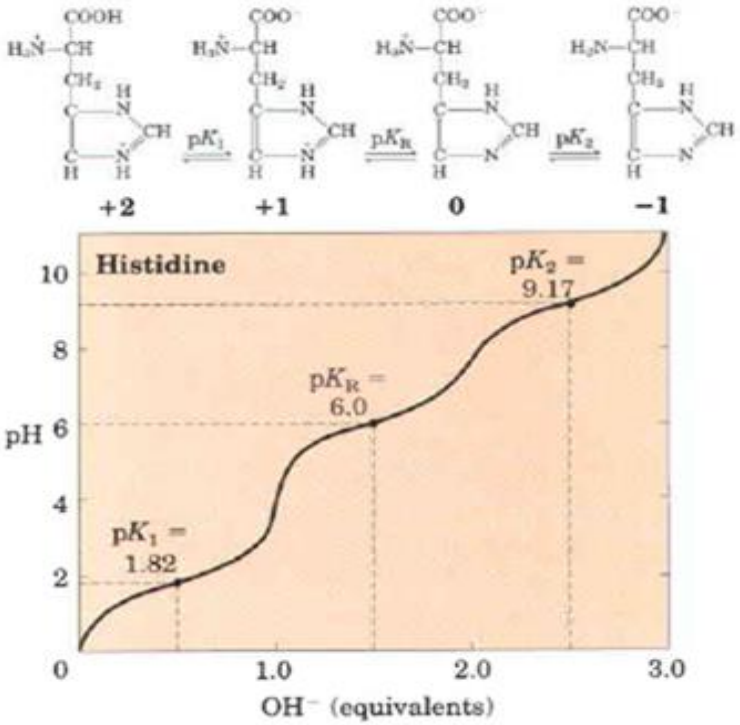
في منتصف المرحلة الأولى من التسحيح التي يحصل فيها فقدات بروتونات مجموعة COOH– يحدث تساوي في تركيزي المتبرع البروتيني بالصيغة $^{+}NH_3 - CH_2 - COOH$ والمكتسب للبروتونات بالصيغة $^{+}NH_3 - CH_2 - COO^{-}$ وعادة ما يتساوى في منحني المعايرة كل من ال pH وال pK في منتصف مرحلة التسحيح هذه والتي تمثل نقطة الانعطاف الأولى في المنحني. فقيمة ال pH في منتصف المرحلة الأولى من تسحيح الكلايسين تساوي 2.34 وهذا يعني ان قيمة ال pK لمجموعة ال COOH– والتي تعلم ب pK_1 تساوي 2.34 ايضاً.

هناك نقطة انعطاف مهمة أخرى في المنحني في pH 5.97 وهي تشير الى الازالة الكاملة للبروتون من مجموعت ال - COOH وبدأ ازالة البروتون من الصيغة $^{+}NH_3 - CH_2 - COO^{-}$ والتي يكون فيها الكلايسين بشكل ايون ثنائي القطب (zwitter ion) $^{+}NH_3 - CH_2 - COO^{-}$ ويشار الى نقطة الانعطاف هذه ب pI .

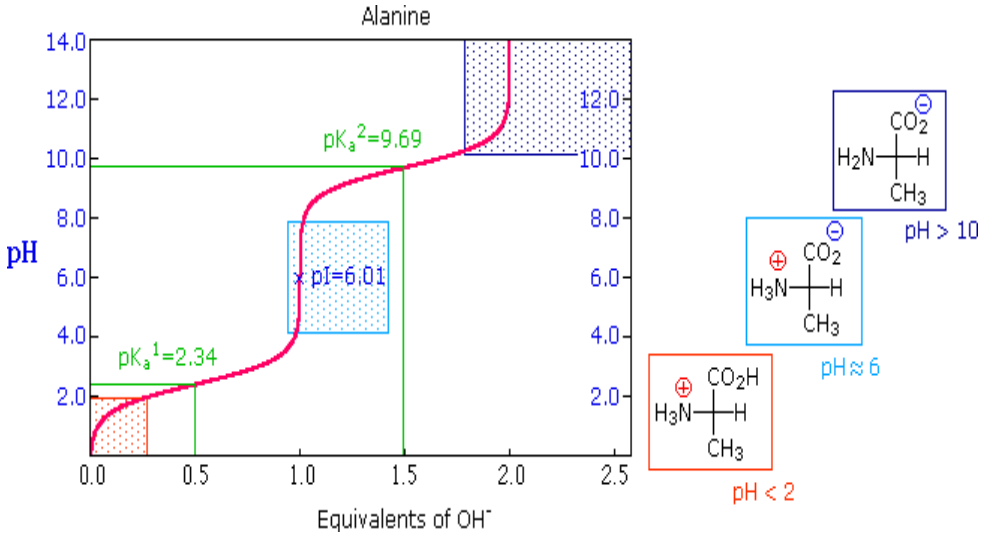
تشير المرحلة الثانية من التسحيح بعد نقطة ال pI الى ازالة البروتون من مجموعة $+NH^3-$ ، ومقدار ال pH في منتصف هذه المرحلة 9.60 ويساوي ال pK لمجموعة $+NH_3-$ والتي تعلم ب pK_2 وتمثل نقطة النعطاف الثالثة في المنحني، ثم يكتمل التسحيح في pH 12 حيث تكون فيهاالصيغة السائدة للكلايسين $NH_2-CH_2-COO^-$.

نفس القواعد يمكن تطبيقها على الاحماض الأمينية الأخرى لغرض حساب ثوبت التفكك وال pI فمثلاً قيمة ال pI لحامض الكلوتميك من منحني تسحيحه تساوي 3.22 و قيمة ال pI للهستدين من منحني تسحيحه تساوي 7.59 .

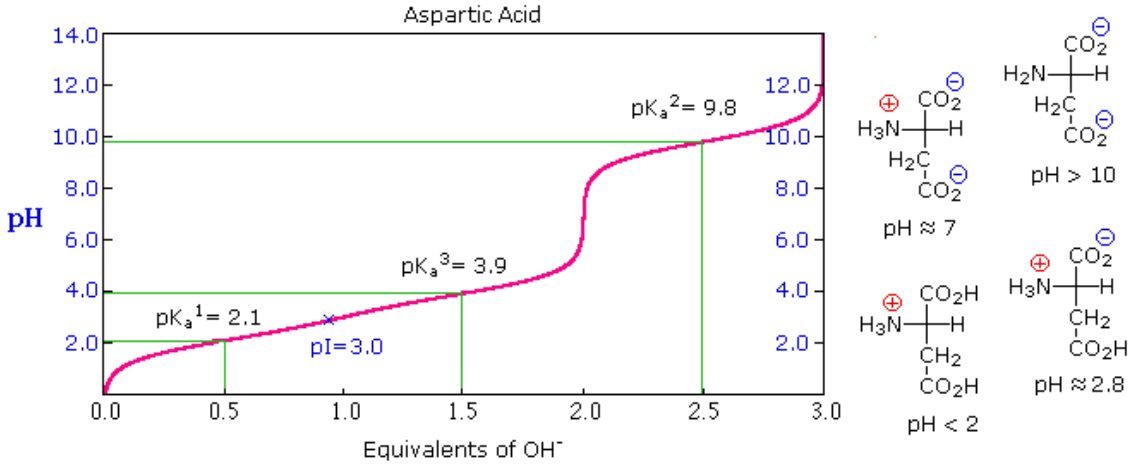




والأمر يسري كذلك على الالنين وحامض الاسبارتك والارجنين.



معايرة حامض Asp



معايرة الارجنين