

氨基酸的等电点与 pKa 的关系*

刘崇凤 付彩霞

(滨州医学院化学教研室, 256603, 山东省滨州市)

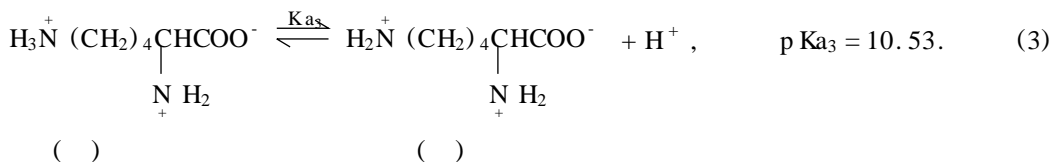
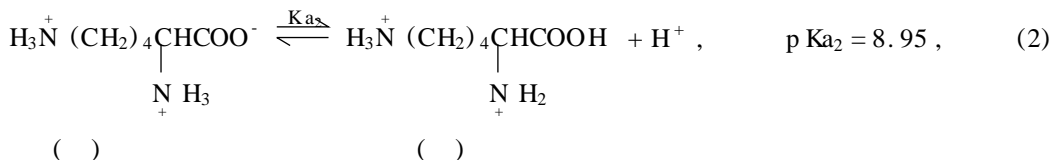
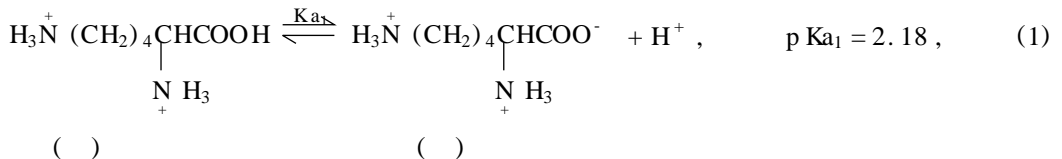
摘要 根据氨基酸的电离平衡, 讨论了碱性和酸性氨基酸的等电点与 pKa 的关系, 得到氨基酸的等电点的计算公式。

关键词 电离平衡 等电点 氨基酸

分类号 O621

1 碱性氨基酸的等电点(pI)与 pKa 的关系

以赖氨酸为例. 在赖氨酸盐酸盐的电离平衡式中, 有三种可解离的 H⁺[1]:



根据(1), (2), (3)式, 达平衡时, 可写出下列关系式:

$$K_{a1} = \frac{[\text{---}][\text{H}^+]}{[\text{---}]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{---}][\text{H}^+]}{[\text{---}]}, \quad K_{a3} = \frac{[\text{---}][\text{H}^+]}{[\text{---}]}.$$

则

$$[\text{---}] = \frac{[\text{---}][\text{H}^+]}{K_{a1}}, \quad [\text{---}] = \frac{[\text{---}][\text{H}^+]}{K_{a2}}, \quad [\text{---}] = \frac{K_{a3}[\text{---}]}{[\text{H}^+]}.$$

在等电点时, 主要离子形式为(), 且[阳离子] = [阴离子], 则有[] + [] = []. 因为

* 收稿日期: 1995-06-14

$$K_{a1} \gg K_{a2}, \quad K_{a2} \gg K_{a3}.$$

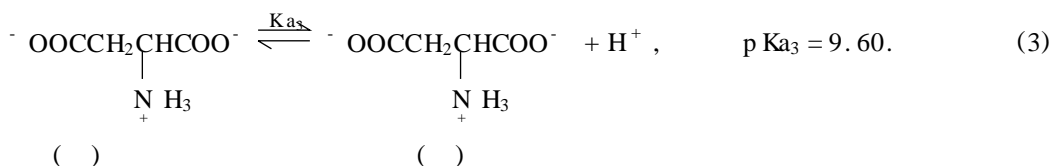
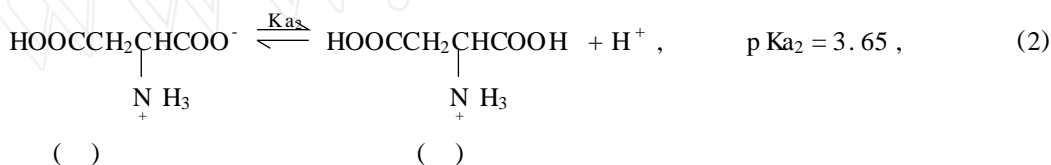
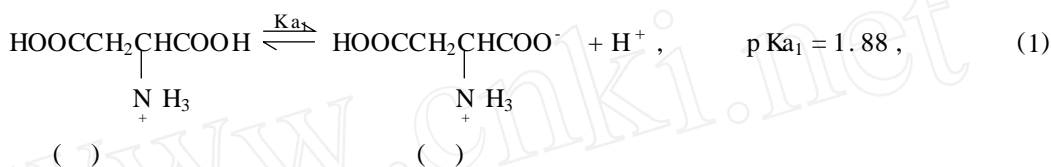
假定在等电点附近(1)式几乎完全电离,即[] 0,则有[] = [],

$$\frac{[] [H^+]}{K_{a2}} = \frac{K_{a3} []}{[H^+]}, \quad [H^+]^2 = K_{a1} K_{a2},$$

所以 $pI = pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$.

2 酸性氨基酸的等电点(pI)与 pKa 的关系

以天冬氨酸为例.在天冬氨酸盐酸盐的电离平衡中,也有三个可解离的 H^+ ^[1]:



与赖氨酸相似,达平衡时,可写出下列关系式:

$$[] = \frac{[] [H^+]}{K_{a1}}, \quad [] = \frac{K_{a2} []}{[H^+]}, \quad [] = \frac{K_{a3} []}{[H^+]}$$

等电点时,主要离子形式为(),且[阳离子] = [阴离子],则有[] + [] = []. 因为

$$K_{a3} \ll K_{a1}, \quad K_{a3} \ll K_{a2}.$$

假定在等电点附近(3)式几乎不电离,即[] 0,则有[] = [],

$$\frac{[] [H^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2} []}{[H^+]}, \quad [H^+]^2 = K_{a1} K_{a2}.$$

所以 $pI = pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$.

3 讨 论

由中性^[2]、碱性及酸性氨基酸的 pI 与 pKa 的关系式可以看出,无论何种氨基酸其等电点总是位于两个 pKa 值之间,且在数值上近代等于两 pKa 值的算术平均值,这与实验测定一致.

综合各种氨基酸的 pI 与 pKa 的关系式,若用 n 表示氨基酸完全质子化时带正电荷的基团数,用 pK_{a_n} 或 $K_{a_{n+1}}$ 代表第 n 个可解离基团的 pKa 值,则氨基酸的 pI 与 pKa 的关系可用下面的通式表示:

$$pI = \frac{1}{2} (pK_{a_n} + pK_{a_{n+1}}).$$

对中性氨基酸, $n = 1$,

$$pI = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_{1+1}}) = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}).$$

对碱性氨基酸, $n = 2$,

$$pI = \frac{1}{2} (pK_{a_2} + pK_{a_{2+1}}) = \frac{1}{2} (pK_{a_2} + pK_{a_3}).$$

参考文献

- 1 Merck Index. 9th ed, Merck Company, Rahway. 1976, 112(1):733
- 2 徐景达主编. 有机化学. 北京:人民卫生出版社, 1984. 289~290

ON THE RELATIONSHIP BETWEEN ISOELECTRIC POINT AND pKa VALUES OF THE AMINO ACIDS

Liu Chongfeng Fu Caixia

(Teaching and Research Section of Chemistry, Binzhou Medical College, 256603, Binzhou, Shandong)

Abstract Based on the ionized equilibrium of amino acids, the relationship between isoelectric point and pKa values of the acidic and basic amino acid is discussed. And a calculating formula of isoelectric point of amino acids is concluded.

Key words ionized equilibrium isoelectric point amino acids