

表 3 不同温度下晶体碘的升华热

No.	T(K)	P(atm)	ln P	ΔH° (J. mol ⁻¹)
1	303.45	6.6579×10^{-4}	-7.3145	6.218×10^4
2	308.71	9.7895×10^{-4}	-6.9290	6.227×10^4
3	313.91	1.4013×10^{-3}	-6.5703	6.238×10^4
4	318.63	2.1092×10^{-3}	-6.1614	6.224×10^4
5	323.87	3.0329×10^{-3}	-5.7982	6.228×10^4
				平均 6.227×10^4

参 考 文 献

[1] F. E. Stafford, C. W. Holt and G. L. Paulson, *J. Chem. Educ.*, **40**, 249 (1963).

[2] F. E. Stafford, *J. Chem. Educ.*, **39**, 626 (1962).
 [3] D. Hinds, D. D. Parrish and M. A. Wartell, *J. Chem. Educ.*, **55**, 670 (1978).
 [4] R. M. Harris, *J. Chem. Educ.*, **55**, 745 (1978).
 [5] V. Fried, H. F. Hamerka and U. Blukis, "Physical Chemistry", Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1977.
 [6] P. Sulzer and K. Wieland, *Helvetica Physical Acta*, **644** (1952).
 [7] L. J. Gillespie and L. H. D. Fraser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2260 (1936).
 [8] G. P. Baxter and M. R. Grose, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1061 (1915).
 [9] D. A. Shirley and W. F. Gianque, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4778 (1959).
 [10] D. C. Stull and G. C. Sinke, "Thermodynamic Properties of the Elements", American Chemical Society, Washington, 1956.

关于多电离基团氨基酸的 pI 计算

陈 建 华 孙 栋 林

(复旦大学生物系, 上海)

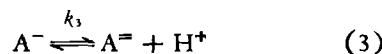
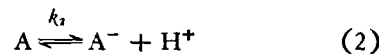
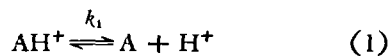
一氨基一羧基氨基酸的 pI 值计算, 在一般生化教科书中都有较详尽的论述和推导。根据滴定曲线的分析, 很自然地得出这种氨基酸的等电点即正、负离子相等时的 pH。在这一 pH 下, 氨基酸主要是以两性离子状态存在, 它所带的正电荷数等于负电荷数, 净电荷为“零”。且

$$pH_i(I) = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2).$$

但对于多电离基团氨基酸的等电点如何求得? 国内出版的中文教材大多未曾提及, 有的只是简单地指出: 只用其中两个 pK 值加以平均, 甚至没有指出应该用哪两个 pK, 更谈不上分析为什么要用那两个 pK 值了。因此, 大多数学生对此感到困惑不解。为了帮助学生对 pI 值计算有更深刻的认识, 引导学生把已学的无机化学知识与生物化学结合起来, 本文试图就此做一点较为详细的分析。

多电离基团氨基酸是指该氨基酸除 α 羧基和 α 氨基可以电离以外, 还有其它可以电离的基团, 如羧基(天冬氨酸、谷氨酸), 氨基(赖氨

酸、精氨酸)或巯基(半胱氨酸), 羟基(酪氨酸)等, 所以要涉及三个 pK 值, 现以二羧基一氨基的氨基酸为例, 分析其电离过程如下:



以上三个电离平衡方程有:

$$K_1 = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]}$$

$$K_2 = \frac{[A^-][H^+]}{[A]}$$

$$K_3 = \frac{[A^{=}] [H^+]}{[A^-]}$$

将三个 K 值相乘有:

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]} \cdot \frac{[A^-][H^+]}{[A]} \cdot \frac{[A^{=}] [H^+]}{[A^-]} \quad (4)$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt[3]{K_1 K_2 K_3 \frac{[AH^+]}{[A^-]}}$$

实际上因 $K_3 = \frac{[A^-][H^+]}{[A]}$, 将此式代入(4)中,(消去 K_3)有:

$$K_1 K_2 = \frac{[A^-]}{[AH^+]} [H^+]^2$$

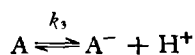
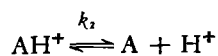
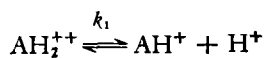
$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_1 K_2 \frac{[AH^+]}{[A^-]}}$$

由以上推导可看出: 当 $[AH^+] = [A^-]$ 时

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

$$pI = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

同理,对二氨基一羧基氨基酸有:



有

$$[H^+] = \sqrt{K_2 K_3}$$

$$pI = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3)$$

其它多电离基团氨基酸的电离情况基本属于以上两种类型。

可以结论: 多电离基团氨基酸的 pI 值, 仍然是其中两个 pK 值的平均值, 且这两个 pK 值是等电分子两侧的 pK 值, 与另一个 pK 值无关。说到与另一个 pK 值无关, 并不意味着与这个基团的电离毫无关系。其中有两点值得在此作一讨论:

1. 正离子数目和负离子数目相等的含意

在我们推导过程中曾经假定

$$[AH^+] = [A^-],$$

即 AH^+ 和 A^- 的离子数目相等。但由于有其它可电离基团存在, 故有二级电离, 如存在二羧基情况下, 会有 $A^{=}$ 产生, 这样, 负离子的总数目显然大于正离子的数目, 从 $[AH^+] = [A^-]$ 中, 推论正离子数目 = 负离子数目时, 已忽略

$[A^{=}]$ 的存在, 事实上:

$$\text{由 (1) } K_1 = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]}$$

$$\therefore [AH^+] = \frac{[H^+]}{K_1} [A] = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} [A] = [A^-]$$

$$\text{由 (3) } K_3 = \frac{[A^{=}][H^+]}{[A^-]}$$

$$\therefore [A^{=}] = \frac{K_3}{[H^+]} [A^-] = \frac{K_3}{\sqrt{K_1 K_2}} [A^-]$$

$$= \frac{K_3}{K_1} [A^-]$$

以谷氨酸为例:

$$[A^{=}] = \frac{K_3}{\sqrt{K_1 K_2}} [A^-] = \frac{10^{-9.67}}{\sqrt{10^{-2.19} \cdot 10^{-4.25}}} [A^-]$$

$$= \left(\frac{10^{-9.67}}{10^{-3.22}} [A^-] \right) = 10^{-6.45} [A^-]$$

$$= \frac{K_3}{K_1} [A] = \frac{10^{-9.67}}{10^{-2.19}} [A] = 10^{-7.48} [A]$$

可见 $[A^{=}]$ 极小, 仅 $[A^-]$ 的几百万分之一, 因而完全可以忽略

2. 忽略 $A^{=}$ 以后, pI 的误差

上述例子可估计出 $[A^{=}]$ 为 $[A^-]$ 的几百万分之一, 可见经修正的 pI 值不过减少几百万分之一, 考虑到对前两个 pK 值的计算也不可能精确到如此地步, 所以修正项完全可以忽略, 可以把正、负离子数目相等看成 AH^+ 数目和 A^- 数目相等。

总之, 多电离基团氨基酸的 pI 值事实上是 pI 左右二侧 pK 的平均值。这样得到的 pI 值是精确度很高的近似值, 是经严格推导而得出的, 并非不可思议的东西。

参 考 文 献

- [1] A. White, P. Handler, E. L. Smith, "Principles of Biochemistry" 5th ed. McGraw-Hill. Inc (1973).
- [2] J. -H. Weil "Biochimie Générale" 3^e ed. Masson. Paris. (1979).
- [3] 郑集, 普通生物化学(上), 人民教育出版社, (1979).
- [4] 沈仁权等, 基础生物化学, 上海科学技术出版社, (1980).