

6. UZUPELNIENIA

6.1. Własności kwasowo-zasadowe badanych związków

Aminokwasy ze względu na obecność dwóch grup funkcyjnych, posiadają zarówno własności kwasowe jak i zasadowe. W stanie krystalicznym aminokwasy występują w swoich formach obojnych, ponieważ grupa karboksylowa protonuje grupę aminową. Taka forma jonowa jest spowodowana tym, że grupa aminowa jest silniejszą zasadą ($pK_a \sim 10$) od grupy karboksylowej ($pK_a \sim 2 - 5$)¹.

W roztworach wodnych, struktura aminokwasów zależy od pH. W środowisku silnie kwaśnym, w $pH < 1$ aminokwasy występują w formach kationowych z protonowanymi obydwoma grupami funkcyjnymi. Z kolei w środowisku silnie alkalicznym $pH > \text{ca. } 9,8$ aminokwasy występują w formach anionowych z deprotonowanymi obydwoma grupami funkcyjnymi. W pH pośrednich (roztwory neutralne) aminokwasy podobnie jak w kryształach, występują jako jony obojętne.

Podobną zależność formy jonowej od pH wykazują kwasy karboksylowe. Jednak ze względu na brak grupy aminowej, związki te nie mogą występować w formach kationowych nawet w niskich pH. W środowisku obojętnym kwasy karboksylowe występują zwykle w formach anionowych, o ładunku proporcjonalnym do liczby zjonizowanych grup karboksylowych.

Przedstawione w tabeli dane prezentują wartości pK_a aminokwasów i kwasów zawierających grupę tioeterową, oraz dla porównania ich analogów pozbawionych siarki.

¹ Konsekwencjami występowania aminokwasów w silnie polarnych formach obojnych jest tworzenie przez te związki szczególnie trwałych kryształów i ich słaba rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o umiarkowanej polarności.

Tabela 7

Stale równowag kwasowo-zasadowych (pK_a) dla grup funkcyjnych prostych aminokwasów i kwasów karboksylowych.

Związek	pK_1	pK_2	pK_3
Cys(Me)	1,8 ^{c)}	9,16 ^{b)} ; 8,80 ^{c)} ; 8,75 ^{e)}	-
Cys(Et)	1,9 ^{c)}	9,11 ^{b)} ; 8,65 ^{c)}	-
Cys(<i>t</i> Bu)	-	8,80 ^{b)}	-
Cys(Cm)	2,00 ^{a)} ; 1,99 ^{c)}	3,46 ^{a)} ; 3,36 ^{c)}	9,28 ^{a)} ; 9,39 ^{b)} ; 8,89 ^{c)}
Cys(Ce)	2,14 ^{c)}	4,36 ^{c)}	9,28 ^{b)} ; 9,08 ^{c)}
Met	2,10 ^{c)} ; 2,28 ^{d)}	9,65 ^{b)} ; 9,06 ^{c)} ; 9,21 ^{d)}	-
Eth	2,18 ^{c)}	9,05 ^{c)}	-
Thz	2,29 ^{a)} ; 1,5 ^{c)}	6,55 ^{a)} ; 6,3 6,11 ^{c)}	-
2,2'-TDEA	3,15 ^{c)}	4,13 ^{c)}	-
3,3'-TDPA	3,82 ^{a)} ; 3,90 ^{c)}	4,59 ^{a)} ; 4,67 ^{c)}	-
2-CMTSA	3,33 ^{a)} ; 3,26 ^{c)}	3,92 ^{a)} ; 3,79 ^{c)}	5,32 ^{a)} ; 5,12 ^{c)}
Gly	2,35 ^{c)} ; 2,34 ^{d)}	9,78 ^{c)} ; 9,60 ^{d)}	-
Ala	2,35 ^{c),d)}	9,87 ^{c)} ; 9,69 ^{d)}	-
Glu	2,16 ^{f)}	4,32 ^{f)}	9,96 ^{f)}
Pro	2,00 ^{c)}	10,60 ^{c)}	-

a) wyznaczone metodą miareczkowania potencjometrycznego, w H_2O , $T = 298K$, (Rozwadowski, 1996)

b) wyznaczone metodą miareczkowania z detekcją NMR w D_2O , $T = 298K$ (Rozwadowski, 1996)

c) w H_2O , Smith i Martel 1974, 1989.

d) Barker 1971.

e) Perin 1965.

f) Jakubke i Jeschkeit 1989.

Jak widać obecność drugiej grupy karboksylowej (S-karboksymetylocysteina, S-karboksyetylocysteina) powoduje zmianę formy jonowej w pH neutralnym na jednoujemny anion.²

² Podobnie jak wprowadzenie drugiej grupy karboksylowej działa podstawienie grupy aminowej silnie elektrono-wyciągającej grupy acetylowej (np. N-acetylometonina). Powoduje to zmniejszenie

Porównanie aminokwasów siarkowych z ich strukturalnie zbliżonymi analogami pozbawionymi grupy tioeterowej, wskazuje, że wprowadzenie do cząsteczki atomu siarki nie wpływa zasadniczo na własności kwasowo-zasadowe grup funkcyjnych badanego związku. Wyjątek stanowi prolina, której grupa aminowa traci częściowo swoje silne właściwości zasadowe po wprowadzeniu siarki do cząsteczki. W powstałej tiaprolinie obserwuje się obniżenie wartości pK_a o około cztery jednostki w stosunku do proliny. W kosnekwencji przy $pH = 7$ związek ten występuje jako mieszanina form anionowej (70%) i obojnaczej (30%).

6.2. Własności termodynamiczne rodników α -aminoalkilowych (energie stabilizacji i potencjały jonizacji).

Własności termodynamiczne ((energie stabilizacji i potencjały jonizacji) wybranych rodników α -aminoalkilowych obliczone metodą AM1 zostały zebrane w tabeli 8.

Tabela 8
Energie stabilizacji (E_s) i potencjały jonizacji (IP) rodników α -aminoalkilowych w fazie gazowej (obliczone metodą AM1)

Aminokwas	$E_s(\alpha N)^{\#}$	IP(αN) [#]
	[kcal/mol]	[eV]
Met	21	6.9
Ac-Met	18	7,3
Met(2Me)	26	6.5
Hme	22	6.6
Thz	53	8.7
Cys(Me)	23	6.9
Cys(Et)	23	6.7
Cys(Me,3Me)	23	6.7

- Gdy grupa aminowa jest deprotonowana

gęstości elektronowej na atomie azotu. Zmniejszenie zasadowości grupy aminowej, będącej w formie obojnaczej akceptorem protonu grupy karboksylowej, powoduje powstawanie formy anionowej.