

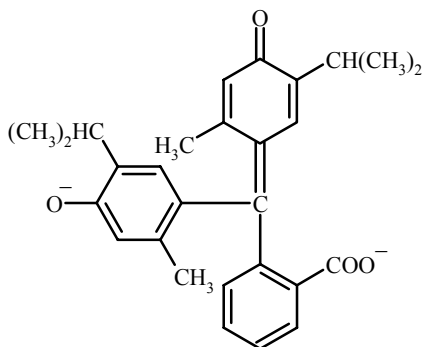
УДК 543.42.062 + 547.633.6

## ИНВЕРСИЯ КОНСТАНТ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ТИМОЛФТАЛЕИНА КАК РЕЗУЛЬТАТ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО СВЯЗЫВАНИЯ НЕЙТРАЛЬНОЙ ФОРМЫ ИНДИКАТОРА

© 2006 Ю. В. Исаенко, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян

Изучены протолитические равновесия индикатора тимолфталейна в суспензии липосом фосфолипидов и в мицеллярных растворах катионного, анионного и неионного ПАВ. Полученные данные иллюстрируют возможности влияния нанообъектов на положение равновесия в объемной фазе.

В качестве зондов для исследования нанообъектов типа липосом и мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) часто применяют красители, спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительны к природе микроокружения [1]. В данной работе изучены протолитические (кислотно-основные и таутомерные) равновесия индикатора тимолфталейна, ТФ, диссоциирующего по схеме  $H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$ , в суспензии липосом фосфолипидов и в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ: катионного цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), анионного додецилсульфата натрия (ДСН) и неионного Нонилфенола-12 (НФ-12) ПАВ. Двухзарядный анион  $R^{2-}$  ТФ имеет следующую структуру:



Основной характеристикой индикатора в лиофильных ультрамикрорегерогенных системах является значение “кажущейся” константы диссоциации  $K_a^a$ , определяемое спектрофотометрически с электрометрическим контролем рН водной фазы [1]:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{[HR^z]}{[R^{z-1}]} = pH_w + \lg \frac{A_{R^{z-1}} - A}{A - A_{HR^z}}, \quad (1)$$

где  $pH_w$  – значение рН в водной фазе;  $\frac{[HR^z]}{[R^{z-1}]}$  – отношение равновесных концентраций со-

пряженных форм индикатора;  $A_{R^{z-1}}$  и  $A_{HR^z}$  – светопоглощение при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению индикатора в одну из крайних форм;  $A$  – светопоглощение раствора индикатора при соответствующем значении рН.

Ионная сила во всех изученных системах составляла 0.05 моль/л (буферный раствор + NaCl). При исследовании ТФ в растворах ЦТАБ (0.01 моль/л) использовали боратные буферные растворы или растворы NaOH, в НФ-12 (0.02 моль/л) – растворы NaOH, в ДСН (0.01 моль/л) – фосфатные буферные растворы. Использовалась также смесь фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерина 18 : 1. В этих опытах, проведенных совместно с Г.П. Горбенко и Т.А. Черной, придерживались методики, описанной ранее [2]. Исходный раствор ТФ готовили в растворе соответствующего ПАВ. Диапазон длин волн, при которых регистрировались спектры поглощения для дальнейшего расчета констант ступенчатой диссоциации, составил от 570 до 620 нм.

Значение  $\lambda_{\max}$  дианиона  $R^{2-}$  ТФ составило 595 нм во всех мицеллярных системах. В среднем готовили 16 растворов с переменным значением pH.

Значения  $pK_{a1}^a$  и  $pK_{a2}^a$  были рассчитаны из зависимости поглощения от pH (рисунок 1) с использованием программы CLINP [3]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Нейтральная форма индикатора связывается псевдофазой во всех случаях, что подтверждается стабильностью растворов формы  $H_2R$  в присутствии мицелл и липосом (ТФ не выпадает в осадок), в то время как в чистой воде при  $pH < 9$  растворимость ТФ резко снижается [4]. Мицеллами катионного ПАВ связываются одно- и двухзарядный анионы, мицеллами анионного ПАВ связывается только нейтральная форма. С помощью диализа суспензии фосфолипидов было доказано, что дианион ТФ липосомами не связывается [1]. Если при этом связывается только одна нейтральная форма, то возрастает значение  $pK_{a1}^a$ , а значение  $pK_{a2}^a$  остается таким же, как в воде. Это приводит к инверсии значений  $K_{a1}^a$  и  $K_{a2}^a$  (слишком мал выход  $HR^-$  в растворе) [1,4].

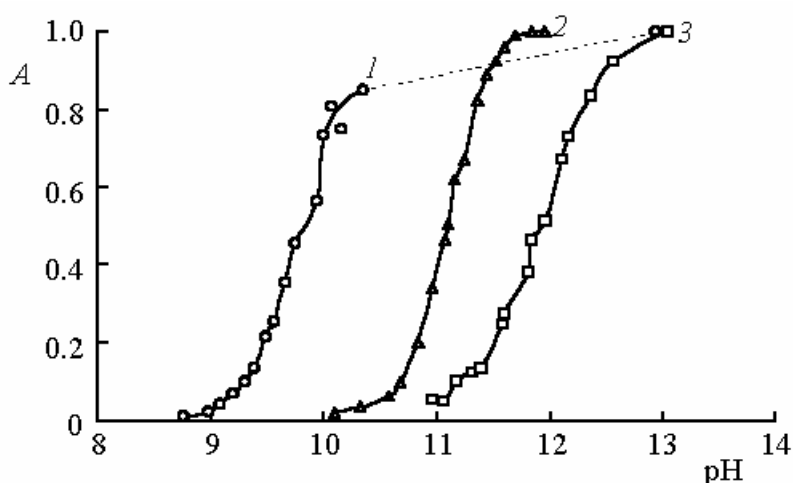


Рис. 1. Зависимость поглощения растворов ТФ от pH в мицеллярных растворах ЦТАБ (1), ДСН (2), НФ-12 (3).

Таблица 1. Значения  $pK_a^a$  ступенчатой диссоциации тимолфалеина при ионной силе 0.05 моль/л, 25°C

Среда	$pK_{a1}^a$	$pK_{a2}^a$	$pK_{a1}^a + pK_{a2}^a$
Вода, 20°C [1]	9.8	9.6	$19.4 \pm 0.1$
Вода (8% $C_2H_5OH$ , 0.2 моль/л $KCl$ , 20°C) [4]	$10.12 \pm 0.08$	$9.75 \pm 0.04$	$19.9 \pm 0.1$
ЦТАБ, 0.01 моль/л	$9.22 \pm 0.08$	$10.26 \pm 0.11$	$19.5 \pm 0.20$
НФ-12, 0.02 моль/л	$11.59 \pm 0.04$	$11.90 \pm 0.07$	$23.5 \pm 0.11$
ДСН, 0.01 моль/л	$\approx 12$	$\approx 10$	$22.1 \pm 0.1$
Липосомы, $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л [1]	$\approx 13$	$\approx 10$	$23.2 \pm 0.2$

Таким образом, в липосомах и мицеллах анионного ПАВ не удается рассчитать константы ступенчатой ионизации ТФ отдельно, а лишь суммы  $pK_{a1}^a$  и  $pK_{a2}^a$ , то есть показатель общей константы диссоциации с отщеплением двух протонов. Интервал перехода окраски индикатора по сравнению с водой в липосомах и мицеллах анионного ПАВ уменьшается в среднем до 0.5 и 1.0 единицы pH, соответственно.

Полученные нами новые данные о протолитических равновесиях в мицеллярных растворах и в суспензиях липосом фосфолипидов позволяют получить дополнительную информацию о физико-химических свойствах систем, напоминающих биологические мембраны, и о протекании химических процессов в клетках живых организмов.

### Литература

1. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 326 с.
2. Gorbenko G.P., Mchedlov-Petrossyan N.O., Chernaya T.A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. Vol. 94, No. 15. P.2117-2125.
3. <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
4. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. анал. химии. 1986. Т.XLI, Вып.10. С. 1771-1779.

*Поступила в редакцию 19 июля 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). Yu. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrossyan. Inversion of the stepwise dissociation constants of thymolphthalein as a result of selective binding of the neutral form.

The protolytic equilibria of thymolphthalein in the suspension of phospholipid liposomes and in micellar solutions of cationic, anionic and nonionic surfactants were studied. The data obtained provide an insight into the influence of nano-particles on the equilibria in the bulk phase.