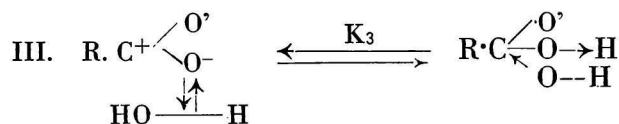
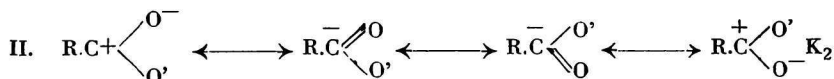
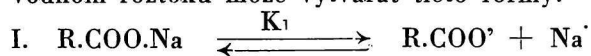


Príspevok k teórii hydrotropie

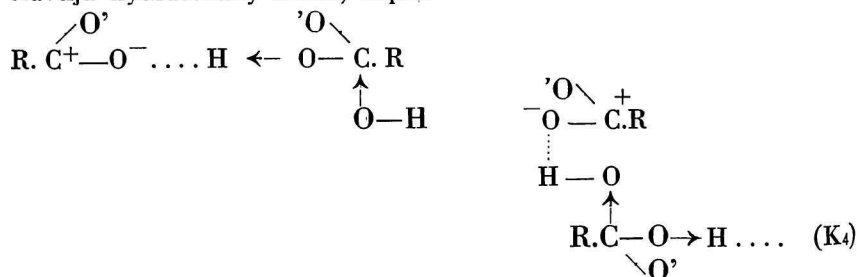
EUDOVÍT KRASNEC

V jednej z predošlých prác (1) pokúsil sa autor vytvoriť teóriu ktorá by vysvetľovala zvýšenú rozpustnosť kofeinu a iných látok vo vodných roztokoch solí organických kyselín a zásad. Vysvetlenie mechanizmu hydrotropie bolo však značne schematické. Predpokladalo sa vytvorenie väzby medzi aniónom, resp. kationom kyseliny alebo zásady a kofeinom dvoma vodíkovými mostíkmi vody. Táto hypotéza zdá sa však dosť nepravdepodobná, hoci sa podobným spôsobom vysvetľuje asociácia molekúl vody (2). Mechanizmus hydrotropie je však oveľa složitejší, nakoľko nejde o látku jednoduchú, ale o smes najmenej troch slúčenín, a to soli, vody a kofeinu.

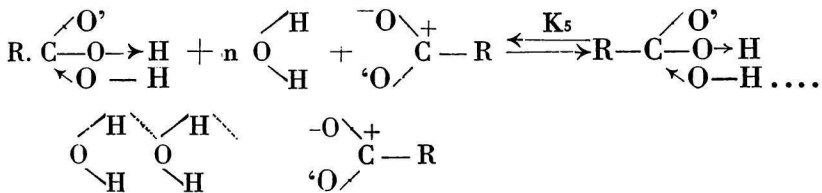
Pri teoretických úvahách o mechanizme hydrotropie treba vopred uvážiť, ktoré najdôležitejšie pochody tu prebiehajú. Ide tu v prvom rade o rovnovážne stavy, ktoré závisia na koncentrácii jednotlivých složiek. Treba predovšetkým uviesť tie složky, ktoré sú rozhodujúce pri vytváraní hydrotropných systémov. V prípade solí organických kyselín je to anión príslušnej kyseliny, ktorý vo vodnom roztoku môže vytvárať tieto formy:



Reakciou III. vytvára sa akási ortoforma karboxylu, kde konštanta K_3 závisí na zriedení. V zriedenejších roztokoch prevláda ortoforma, v koncentrovanejších normálna forma. Ortoforma nezostáva však v izolovanom stave, ale spája sa c normálnou formou vodíkovými mostíkmi. Vzniknú tým agregáty, ktoré súčasne predstavujú hydratovaný anión, napr.:



Stupeň hydratácie závisí na zriedení. Pri väčších zriedeniach môžu vzniknúť útvary s väčším počtom molekúl vody:

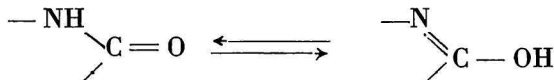


Všetky konštanty $K_1 \dots K_5$ sú závislé na koncentrácii.

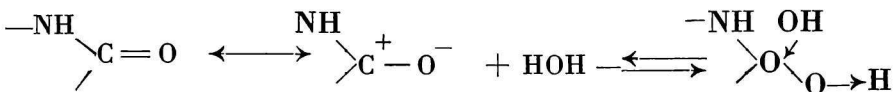
Podobné reakcie možno predpokladať i pri samej karbonylovej skupine, teda pri aldehydoch a ketonoch. Vznik ortoformy bude však v tomto prípade odvislý od niekoľkých faktorov: 1) od elektro-negativity susedných skupín, 2) od mezomérie týchto skupín, 3) od konkurenčných pochodov, teda v prvom rade od tautomérie. Čím pohyblivejší bude vodík v niektorej susednej skupine, tým viac bude prevládať tautoméria, a tým menej sa bude uplatňovať ortoforma. Ako príklad uveďme kyselinu močovú na jednej strane a kofein na strane druhej. Pri obidvoch slúčeninách ide tu o charakteristické skupiny: $-\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{N}-\text{CO}-$



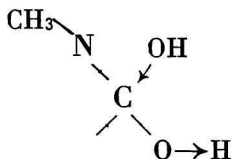
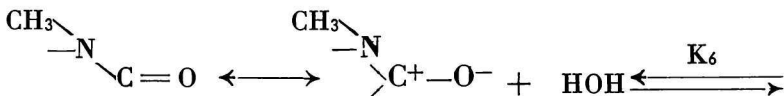
Pri kyseline močovej prichádza do úvahy prvá forma, ktorá môže reagovať takto:



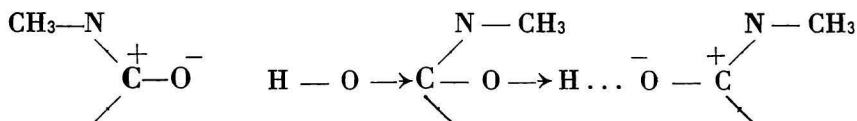
a len v malej miere podľa schémy:



Naproti tomu kofeinu chýba pohyblivý vodík. Miesto neho má skupina CH_3 , takže do úvahy prichádza výhradne ortoforma:

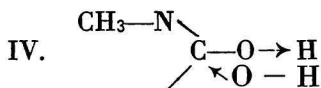
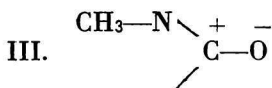
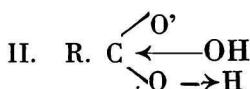
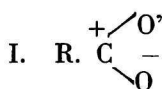


S vytváraním ortoformy súvisí aj rozpustnosť vo vode. Tam kde prevláda ortoforma, musí aj rozpustnosť byť väčšia. V súhlase s tým, kyselina močová je len nepatrne rozpustná vo vode v porovnaní s kofeínom. Ale i tak rozpustnosť kofeínu nie je nijako mimoriadne vysoká. Vysvetliť si to možno asociáciou molekúl kofeínu a to normálnej formy s ortoformou, za vzniku vodíkových mostíkov:

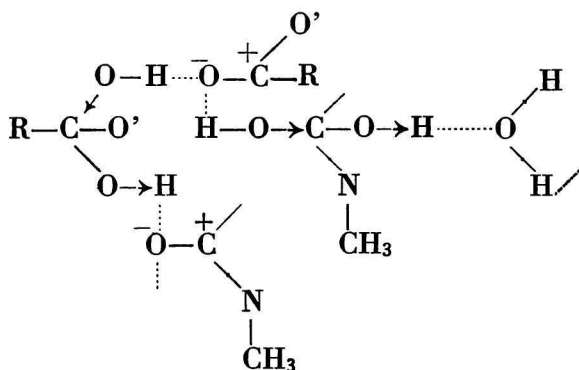


Takúto asociáciu predpokladal už Zipf (3).

Rovnako dôležitú úlohu má ortoforma pri vytváraní hydrotropných systémov, najmä ak máme na zreteli, že ortoforma predstavuje polyfunkčnú slúčeninu, schopnú vytvárať väčšie agregáty. Mechanizmus vzniku hydrotropných systémov je složitý. V prípade solí organických kyselín a kofeínu podstatnú úlohu budú mať tieto skupiny:



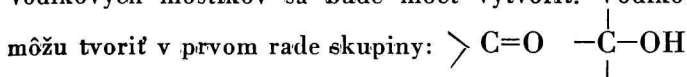
Hydrotropné systémy vzniknú potom vzájomným pôsobením týchto skupín a molekúl vody, pričom sa dá očakávať vytvorenie takýchto útvarov:



Pevnosť týchto agregátov bude odvislá od stability jednotlivých foriem. Ak sa hocakým spôsobom poruší niektorá z uvedených rovnováh, poruší sa agregát, pričom sa niektorá zložka môže aj

vylúčiť. Konečná rovnováha bude výslednicou rôznych naznačených stavov.

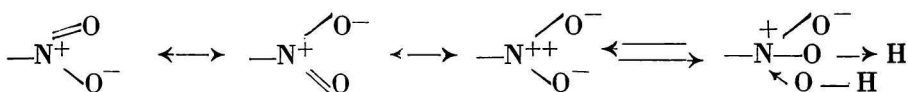
Hydrotropná schopnosť slúčenín bude tým väčšia, čím viac vodíkových mostíkov sa bude môcť vytvoriť. Vodíkové mostíky



ale aj skupina $\begin{array}{c} | \\ \text{=C—H} \end{array}$, najmä u aromatických slúčenín.

Vysvetľovanie hydrotropie pomocou ortoformiem nenaráža na ťažkosti ani pri štúdiu závislosti hydrotropie na konštitúcií, ba práve naopak, umožňuje pochopiť aj mnohé složitejšie prípady.

Podobne, ako sa predpokladala ortoforma u karboxylovej skupiny, možno ortoformu predpokladať aj u nitroskupiny. Skupina NO_2 je typickou skupinou so semipolárnou väzbou.



Táto ortoforma je v dôsledku menšieho rozdielu elektronegativít medzi dusíkom a kyslíkom menej stála, než u uhlíka a kyslíka, kde rozdiel elektronegativít je pomerne značný. No i tak môže sa ortoforma zúčastniť na vytváraní vodíkových mostíkov, o čom svedčia aj vlastnosti nitrofenolov. Veľký vplyv na vytvorenie ortoformy má i možnosť rozšírenia mezomérie z nitroskupiny na inú skupinu a naopak.

S ú h r n.

Z teoretickej úvahy vyplýva, že hydrotropiu karboxylovej a karboxylovej skupiny, prípadne nitroskupiny, možno lepšie vysvetliť pomocou ortoformiem týchto skupín.

Došlo 13. marca 1950.

S u m m a r y.

L. Krasnec: *A contribution to the theory of hydrotropy*. It was found a theoretical consideration that hydrotropy of the carbonyl and carboxyl, eventually nitro groups, can be better explained using the orthoform of these groups.

Received March 13, 1950.

L i t e r a t ú r a

1. Krasnec: „Chemické zvesti“, 2, 142—173 (1948).
2. Cross, Burnham, Leighton: J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1134.
3. Zipf: Arch. exp. Path. Pharm., 104, 94, (1926).