

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Basenkatalyse der Mutarotation der Glucose¹

(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 28. Oktober 1963)

Hermann Schmid und *E. Rudy* haben zunächst die Mutarotation der Glucose in wäßriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Basen, die keine Ionen sind (Ammoniak, Benzylamin, Methylamin), im Sinne der *Eyringschen* Theorie über den aktivierten Komplex studiert². Bei diesen Basen wird bei annähernd gleichbleibender Aktivierungsenthalpie die negative Aktivierungsentropie mit steigender Basenstärke weniger negativ. Die negative Aktivierungsentropie wird auf die negative Solvatationsentropie der bei dem Aktivierungsvorgang entstehenden Ionen des *Eyringschen* Komplexes



zurückgeführt³. *B* ist die Base, HG_{α} die α -Glucose, G^- das Glucosation im aktivierten Komplex. Der negative Wert der Solvatationsentropie ist ein Zeichen dafür, daß das Lösungsmittel durch die elektrischen Felder der Ionen in einen geordneteren Zustand versetzt wird. Bei dem vorliegenden Aktivierungsvorgang schiebt sich das Lösungsmittel Wasser zwischen den Sauerstoff der dem Brückensauerstoff nächsten Hydroxylgruppe und den Wasserstoff dieser Hydroxylgruppe, der als Proton zur Base *B* übertritt. Dieser Vorgang wird durch die positive Ladung des Brückensauerstoffs infolge Wasserstoffbrückenbildung mit dem Lösungs-

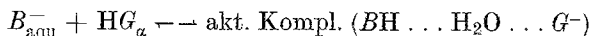
¹ Kurzgefaßte Schlußfolgerungen des Originalvortrages von *Hermann Schmid* beim Chemikertreffen Schweiz—Österreich in Innsbruck am 3. Oktober 1963.

² Diplomarbeit von *E. Rudy*, 1958.

³ *H. Schmid* und *G. Muhr*, *Mh. Chem.* **94**, 635 (1963).

mittel Wasser erleichtert. Je stärker die katalysierende Base ist, um so schwächer ist die entstehende konjugierte Säure BH^+ im aktivierten Komplex, um so weniger negativ ist die Solvatationsentropie dieser konjugierten Säure im aktivierten Komplex, um so weniger negativ ist daher die Aktivierungsentropie.

Weitere Berechnungen von *Hermann Schmid* und *G. Morawetz* haben ergeben, daß bei den Anionbasen (Acetation, β - und α -Glucosation, Hydroxidion) die Aktivierungsentropie bei für diese Ionen annähernd gleichbleibender Aktivierungsenthalpie ebenfalls mit zunehmender Basenstärke zunimmt. Der Verfasser führt diesen Befund darauf zurück, daß die Aktivierungsentropie um so größer ist, je negativer die Solvatationsentropie der bei dem Aktivierungsvorgang



verschwindenden Base ist.

Die Aktivierungsentropie ist bei Acetation als Katalysator noch negativ, da das Glucosation im aktivierten Komplex als stärkere Base stärker solvatisiert ist als Acetation. Die Basen β -, α -Glucosation und Hydroxidion als Katalysatoren haben hingegen mit zunehmender Basenstärke ansteigende positive Werte. Die positive Aktivierungsentropie bei α -Glucosation als Katalysator



zeigt, daß der Zustand des Glucosations im aktivierten Komplex weniger geordnet ist als der des α -Glucosations als Katalysator. Deshalb wird in den obigen Gleichungen das Glucosation des aktivierten Komplexes G^- vom α -Glucosation G_{α}^- unterschieden. Dieser weniger geordnete Zustand des Glucosations im aktivierten Komplex manifestiert sich offenbar in der freien Drehbarkeit der Valenzen des dem Brückensauerstoff nächsten Kohlenstoffatoms mit dem Sauerstoffatom (von dem die Base den Hydroxylwasserstoff als Proton losgelöst hat) und dem Wasserstoffatom. Diese freie Drehbarkeit der Valenzen ermöglicht das Umklappen des Glucosations, wodurch unter Aufnahme eines Protons vom Lösungsmittel Wasser β -Glucose gebildet wird. Es kommt also bei der Mutarotation der Glucose *nicht* zur zwischenzeitlichen Aldehydbildung, wie vielfach angenommen wird⁴.

Die vorliegenden Ergebnisse wurden in der Weise gewonnen, daß für die genannten Katalysatorbasen die Ausgleichsrechnung unter Anwendung der für sie gültigen *Brönstedtschen* Beziehung der Katalysekoeffizienten zu den Basenkonstanten benützt wurde.

Die Untersuchungen über die Kinetik und den Reaktionsmechanismus der Mutarotation der Glucose werden fortgesetzt.

⁴ Siehe *Hermann Schmid*, Handbuch der Katalyse, VII 1, Springer-Verlag Wien, S. 42 (1943).