

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 4. Mitt.¹:

Die Aktivierungsgrößen der Wasserkatalyse und der Wasserstoffionkatalyse der Glucose-Mutarotation
(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid und Günther Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingegangen am 9. November 1964)

Unsere kinetischen Meßergebnisse der Reaktion zwischen α -Glucose und reinem Wasser und der Reaktion zwischen α -Glucose und wasserstoffionhaltigem Wasser sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 1. Reaktion der α -Glucose mit reinem Wasser

Temperatur (°C)	15,0	25,0
k_w (sec ⁻¹)	$(1,720 \pm 0,010) \cdot 10^{-6}$	$(4,902 \pm 0,017) \cdot 10^{-6}$
ΔG_w^* (cal Mol ⁻¹)	24410 ± 8	24659 ± 5
ΔS_w^* (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)		$-24,9 \pm 1,0$
ΔH_w^* (cal Mol ⁻¹)		17238 ± 293

Tabelle 2. Reaktion der α -Glucose mit wasserstoffionhaltigem Wasser

Temperatur (°C)	15,0	25,5
k_{H^+} (sec ⁻¹)	$(2,228 \pm 0,021) \cdot 10^{-3}$	$(6,672 \pm 0,192) \cdot 10^{-3}$
$\Delta G_{H^+}^*$ (cal Mol ⁻¹)	20313 ± 12	20425 ± 39
$\Delta S_{H^+}^*$ (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)		$-10,7 \pm 3,9$
$\Delta H_{H^+}^*$ (cal Mol ⁻¹)		17230 ± 1144

¹ 1. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); 2. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454 (1964); 3. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 1009 (1964).

k_w ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion zwischen α -Glucose und reinem Wasser

$$-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_w = k_w \cdot [\text{HG}_\alpha] a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1)$$

HG_α ist das Zeichen für die α -Glucose.

Das rundgeklammerte Symbol ist die analytische Konzentration, das eckig geklammerte die wirkliche Konzentration in Molen pro Liter Lösung, a bedeutet die Aktivität.

Wählen wir als Aktivität die Konzentrationsaktivität, so ergibt sich für verdünnte Lösungen

$$-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_w = k_w [\text{HG}_\alpha] [\text{H}_2\text{O}]. \quad (1a)$$

k_{H^+} ist der Geschwindigkeitskoeffizient des zu (1) zusätzlichen Geschwindigkeitsterms für die Reaktion zwischen α -Glucose und wasserstoffionhaltigem Wasser

$$-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_{\text{H}^+} = k_{\text{H}^+} [\text{HG}_\alpha] a_{\text{H}^+}. \quad (2)^2$$

Für verdünnte Lösungen ergibt sich bei Wahl der Aktivität in Form der Konzentrationsaktivität

$$-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_{\text{H}^+} = k_{\text{H}^+} [\text{HG}_\alpha] [\text{H}^+]. \quad (2a)$$

Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_w^* und $\Delta G_{\text{H}^+}^*$, die Aktivierungsentropien ΔS_w^* und $\Delta S_{\text{H}^+}^*$ und die Aktivierungsenthalpien ΔH_w^* und $\Delta H_{\text{H}^+}^*$ wurden mit Hilfe der *Eyringschen* Gleichung³

$$k_w = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_w^*}{RT}}$$

$$k_{\text{H}^+} = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{H}^+}^*}{RT}}$$

² In den Gleichungen (9) der 3. Mitteilung [Mh. Chem. **95**, 1011 (1964)] ist $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ zu setzen, da sich die Aktivierungsgrößen auf die Aktivität 1 des Wassers beziehen.

Der vorliegende Differentialquotient $-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_{\text{H}^+}$ wurde dort mit $-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_{w, \text{H}^+}$ bezeichnet.

³ k = Boltzmannsche Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum T = absol. Temp.

und der thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^* \text{ und } \Delta H^* = \Delta G^* + T \Delta S^* \text{ berechnet.}$$

Die Werte wurden unter Verwendung der Ausgleichsrechnung und der Fehlerfortpflanzungsrechnung gewonnen.

Wie bereits mitgeteilt wurde⁴, ist die Aktivierungsenthalpie für die Reaktion der α -Glucose mit reinem Wasser gleich der Aktivierungsenthalpie der Reaktion der α -Glucose mit hydroniumionhaltigem Wasser. Die Aktivierungsentropie ist für beide Reaktionen negativ, doch ist die Aktivierungsentropie für die Reaktion mit hydroniumhaltigem Wasser positiver als für die Reaktion mit reinem Wasser. Die vorliegenden Resultate sind die Belege für den von *Herman Schmid*⁵ aufgestellten Reaktionsmechanismus.

Bei der Reaktion zwischen Wasser und α -Glucose entsteht der aktivierte Komplex, bestehend aus dem Hydroniumion und dem durch freie Drehbarkeit ausgezeichneten Glucosation, das in die β -Form umklappt. Das elektrische Kraftfeld des dabei entstandenen Hydroniumions versetzt die Wasserdipole in einen geordneteren Zustand, was in der stark negativen Aktivierungsentropie der α -Glucose—Wasser-Reaktion zum Ausdruck kommt. Wurden dem Wasser von vornherein Wasserstoffionen zugesetzt, so stehen den durch Bildung des aktivierten Komplexes entstandenen Wasserstoffionen nur mehr die restlichen noch nicht geordneten Wassermoleküle für die Ausrichtung zur Verfügung, was sich in der Zunahme der Aktivierungsentropie beim Versetzen des Wassers mit Wasserstoffionen äußert. Das Wasserstoffion wirkt also *nicht* durch *Anlagerung* an die α -Glucose im Sinne der Zwischenreaktionstheorie katalysierend, sondern durch die *richtende* Wirkung seines *elektrischen* Kraftfeldes auf die Dipole des *Lösungsmittels*.

Eine ausführliche Mitteilung über die Durchführung der Untersuchungen erfolgt später.

Für die Messungen der Mutarotationsgeschwindigkeit der α -Glucose in reinem Wasser danken wir Herrn Dr. *G. Morawetz*.

⁴ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454, 1010 (1964).

⁵ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 455, 1011 (1964).