

# Der Reaktionsmechanismus der „allgemeinen Säurekatalyse“ der Mutarotation der Glucose<sup>1</sup>

(Kurze Mitteilung)

Von

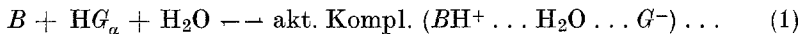
**Hermann Schmid**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
in Wien

(Eingegangen am 18. Februar 1964)

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der allgemeinen Basenkatalyse der Mutarotation der Glucose war bereits Gegenstand des Originalvortrags des Verfassers beim Chemikertreffen Schweiz—Österreich in Innsbruck am 3. Oktober 1963<sup>1</sup>. Die die Literaturwerte ergänzenden Meßergebnisse von *Hermann Schmid* und *E. Rudy*<sup>2</sup> über die katalytische Beeinflussung der Mutarotation der Glucose durch Wasserstoffionen und Essigsäure werden vom Verfasser mit Hilfe der *Eyring*-schen Theorie über den aktivierten Komplex in folgender Weise erklärt:

Der Vergleich der thermodynamischen Aktivierungsgrößen der Wasserstoffion-Katalyse mit denen der Wasser-Katalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose zeigt, daß die Aktivierungsenthalpie bei beiden primären Elementarvorgängen der Katalyse die gleiche ist, daß die entsprechenden Aktivierungsentropien negativ sind, daß aber die Aktivierungsentropie des Elementarprozesses mit reinem Wasser bedeutend negativer ist als die Aktivierungsentropie der Wasserstoffionkatalyse. Der Aktivierungsvorgang der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose in reinem Wasser ist nach der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der allgemeinen Basenkatalyse der Mutarotation der Glucose durch den Verfasser verständlich<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963).

<sup>2</sup> Diplomarbeit von *E. Rudy*, Techn. Hochschule Wien, 1958.

$B$  ist die Base, in vorliegendem Falle Wasser,  $HG_{\alpha}$  die  $\alpha$ -Glucose,  $G^{-}$  das Glucosation im aktivierten Komplex. Die negative Aktivierungsentropie wird auf die negative Solvatationsentropie der bei dem Aktivierungsvorgang entstehenden Ionen des *Eyringschen* Komplexes zurückgeführt. Der negative Wert der Solvatationsentropie kommt dadurch zustande, daß das Lösungsmittel durch die elektrischen Felder der Ionen in einen geordneteren Zustand versetzt wird. Würde der Aktivierungsvorgang der Wasserstoffionkatalyse in der Anlagerung des Protons an die  $\alpha$ -Glucose bestehen, so müßte die Aktivierungsentropie positiv sein, da ja beim Verschwinden des stark hydratisierten Wasserstoffions der Zustand des Lösungsmittels ungeordneter wird. Die Aktivierungsentropie der Wasserstoffionkatalyse ist aber beträchtlich negativ. Es zeigt sich auch, daß Magnesium-ion einen analogen katalytischen Effekt wie Wasserstoff-ion hat<sup>3</sup>: Die von uns gemessene Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffionkatalyse ist gleich der Aktivierungsenthalpie der Magnesiumionkatalyse; die Aktivierungsentropien sind negativ, aber weniger negativ als die Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse. Es muß sich also bei der „Wasserstoffion“-Katalyse um einen Elektrolyteffekt handeln. Derselbe ergibt sich folgerichtig aus dem Aktivierungsvorgang der Elementarreaktion zwischen der  $\alpha$ -Glucose und dem Wasser als Katalysatorbase. Wasser als Base entzieht der  $\alpha$ -Glucose ein Proton unter Bildung des aktivierten Komplexes, bestehend aus dem Glucosation und dem stark hydratisierten Hydroxoniumion. Enthält das Lösungsmittel Wasser von vornherein Ionen, wie Wasserstoffionen oder Magnesiumionen, die durch ihre elektrischen Felder eine Anzahl Wassermoleküle in einen geordneteren Zustand versetzen, dann stehen den durch Bildung des aktivierten Komplexes entstandenen Wasserstoffionen weniger Wassermoleküle zur Ausrichtung zur Verfügung als in reinem Wasser; die Aktivierungsentropie der primären Elementarreaktion bei der Elektrolytkatalyse ist daher weniger negativ als die des primären Elementarvorganges bei der Wasserkatalyse. Die *Wasserstoffionkatalyse* der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose kommt also dadurch zustande, daß die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  der primären Elementarreaktion zwischen der  $\alpha$ -Glucose und dem Wasser durch Wasserstoffionen infolge Erhöhung des Entropieterms (Verminderung der negativen Aktivierungsentropie)  $T \Delta S^*$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (2)$$

verringert wird. Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  wird dabei nicht verändert. Die Erhöhung des Entropieterms wird nach dem Vorhergesagten durch einen Mediumeffekt verursacht.

<sup>3</sup> W. Broser und G. Ruecker, Z. Naturforsch. 15 b, 334 (1960).

Wenn aber die stärkste Säure Hydroxoniumion nicht als Protonendonator der  $\alpha$ -Glucose wirkt, vermögen es um so weniger die übrigen Säuren wie die bereits von uns untersuchte Essigsäure. Einen Fingerzeig für den Mechanismus der katalysierenden Wirkung derartiger Säuren gibt die Beobachtung, daß die Mutarotation der Glucose durch Ameisensäure als Lösungsmittel sehr gestört wird und daß Ester gebildet werden<sup>4</sup>. Es muß offenbar ein Primärvorgang angenommen werden, der einerseits zur „allgemeinen Säurekatalyse“ der Mutarotation der Glucose, andererseits zur Esterbildung führen kann. Beim Mechanismus der Esterbildung spielt die protonierte organische Säure eine entscheidende Rolle<sup>5</sup>. Von diesem Gesichtspunkte aus läßt sich die „allgemeine Säurekatalyse“ der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose auf den Protonübergang von der  $\alpha$ -Glucose zur organischen Säure zurückführen. Die organische Säure wirkt also in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der Esterbildung als Protonakzeptor, als *Base*. Der Mechanismus ist in diesem Sinne der gleiche, wie er in der kurzen Mitteilung über die allgemeine Basenkatalyse der Mutarotation der Glucose<sup>1</sup> erläutert wurde. Die Reaktanten  $\alpha$ -Glucose und organische Säure sind ungeladen; der aktivierte Komplex besteht hingegen nach Gl. (1) aus Ionen. Daher ist die Aktivierungsentropie im Einklange mit unseren Messungen negativ. Die Aktivierungsenthalpie ist für die organische Säure (Essigsäure) als Katalysatorbase wesentlich höher (um einige kcal) als für die entsprechende Anionbase (Acetation).

Die „allgemeine Säure—Basenkatalyse“ der Mutarotation der Glucose erweist sich somit als *allgemeine Basenkatalyse*; dabei ist die Wasserstoffionkatalyse eine Katalyse, hervorgerufen durch die Base Wasser mit einem entsprechenden Mediumeffekt.

Mit der Beibringung weiterer Versuchsergebnisse sind wir zur Zeit beschäftigt.

<sup>4</sup> Auch in der Biochemie spielen bekanntlich Glucosephosphorsäureester eine große Rolle.

<sup>5</sup> S. Hermann Schmid, in G. M. Schwab, Hdb. Katalyse, VII 1, S. 39 (1943), Springer-Verlag Wien.