

## Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 6. Mitt.<sup>1</sup>:

Reaktionsvermittlung durch die Hydrathülle der Ionen bei der Anionkatalyse der Glucose-Mutarotation<sup>2</sup>

Von

H. Schmid und G. Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1965)

Die Aktivierungsenthalpien der durch Anionen (Formiat-, Acetat-,  $\alpha$ -Glucosyl-, Hydroxidion) katalysierten Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose entsprechen der Aktivierungsenthalpie der Elementarreaktion zwischen  $\alpha$ -Glucose und Wasser. Diese Katalysen unterscheiden sich nur in den Aktivierungsentropien voneinander. Es wird dargelegt, daß es sich dabei um eine Wasserkatalyse handelt, wobei die Hydrathülle der Ionen mit der  $\alpha$ -Glucose primär in Reaktion tritt.

The enthalpies of activation of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose catalysed by anions (formate ion, acetate ion,  $\alpha$ -glucosate ion, hydroxide ion) correspond to the enthalpy of activation of the elementary reaction between  $\alpha$ -glucose and water. Only the activation entropies are different from each other. According to our conclusion these catalytic reactions take place in such a way, that the hydrate sheath of the ions reacts primarily with the  $\alpha$ -glucose.

Die Mutarotation der Glucose gilt seit *Brønsted* und *Lowry* als klassisches Beispiel für die allgemeine Säure—Basen-Katalyse.

Die landläufige Anschauung über den Mechanismus der Glucose-Mutarotation ist bisher, daß sich das Proton der Säure an den Brückensauerstoff anlagert, während das Proton von der Hydroxylgruppe des

<sup>1</sup> 5. Mitt.: *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*, Mh. Chem. **96**, 583 (1965); 1.—4. Mitt. ist dort zitiert.

<sup>2</sup> Erweiterte Fassung eines Vortrags von *Hermann Schmid* bei der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Innsbruck, 28. Mai 1965.

dem Brückensauerstoff benachbarten Kohlenstoffatoms an die Base abgegeben wird, wobei der offene Aldehyd gebildet wird. Neuerliche Ringschließung soll dann zur stereoisomeren Glucose führen.

Die Versuche, auf die sich diese Anschauung gründet, sind aber unzureichend. Wir haben daher die kinetische Untersuchung der Mutarotation der Glucose von neuen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen.

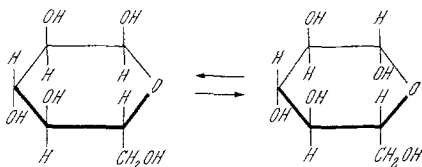


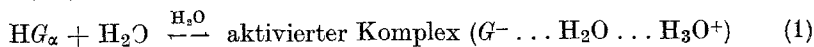
Abb. 1. Mutarotation der Glucose

Um die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$ , die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  und die Aktivierungsentropie  $\Delta S^*$  der primären Elementarreaktion der Katalyse der Glucosemutarotation möglichst genau herauszuschälen, haben wir die Katalysekoeffizienten und die Eyringschen Aktivierungsgrößen mit Hilfe der Ausgleichsrechnung und der Fehlerfortpflanzungsrechnung aus Polarimeterablesungen ermittelt. Die Fehlerintervalle ergeben sich nur aus den zufälligen Meßwertschwankungen. Etwas systematische Fehler werden dabei nicht erfaßt.

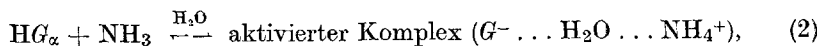
Tabelle 1. Aktivierungsgrößen

Katalysator	$\Delta G^*$ (cal · Mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^*$ (cal · Mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ ([Cl] · Mol <sup>-1</sup> )
	5,0° C	15,0° C	25,0° C		
NH <sub>3</sub>	—	18 416 ± 10	18 592 ± 10	13 345 ± 410	— 17,6 ± 1,4
H <sub>2</sub> O	—	24 410 ± 3	24 659 ± 2	17 238 ± 117	— 24,9 ± 0,4
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	—	20 313 ± 5	20 425 ± 17	17 230 ± 499	— 10,7 ± 1,7
HCOO <sup>-</sup>	—	21 459 ± 10	21 611 ± 10	17 079 ± 410	— 15,2 ± 1,4
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	21 083 ± 8	21 193 ± 10	21 292 ± 12	18 206 ± 202	— 10,4 ± 0,7
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	17 428 ± 47	17 456 ± 27	17 435 ± 35	17 339 ± 836	— 0,4 ± 2,9
OH <sup>-</sup>	15 003 ± 16	14 930 ± 20	14 787 ± 14	18 300 ± 317	+ 11,8 ± 1,1

Die Aktivierungsenthalpie der Elementarreaktion zwischen  $\alpha$ -Glucose und Wasser



ist viel höher als die zwischen  $\alpha$ -Glucose und Ammoniak



entsprechend der schwächeren Basizität des Wassers.

Auch die Aktivierungsenthalpie der  $\alpha$ -Glucose—Wasser-Reaktion reicht bei weitem nicht aus, den Ring der  $\alpha$ -Glucose zu sprengen. Diese Schlußfolgerung läßt sich im Zusammenhalt mit den Ergebnissen von

Rittenberg und Graff<sup>3</sup> über die Austauschreaktion des Aldehydsauerstoffs  $^{18}\text{O}$  der Glucose mit dem Sauerstoff des Wassers ziehen. Sie finden für diese Reaktion eine Aktivierungsenergie von 23,4 kcal und nehmen an, daß der Austausch zufolge der freien Aldehydform der Glucose erfolgt. Das aktivierte  $\alpha$ -Glucosat-ion muß also ohne zwischenzeitliche Bildung des freien Aldehyds in das  $\beta$ -Glucosat-ion umklappen.

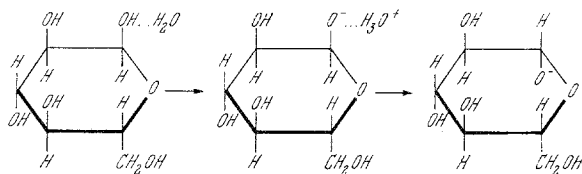


Abb. 2. Schema des Reaktionsablaufs

Die negative Aktivierungsentropie bei der  $\alpha$ -Glucose—Wasser-Reaktion und bei der  $\alpha$ -Glucose—Ammoniak-Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß der aktivierte Komplex in das aktivierte Glucosat-ion und das protonierte Katalysatormolekül ionisiert und das elektrische Kraftfeld zwischen diesen Ionen den im aktivierten Komplex enthaltenen Lösungsmitteldipol in Richtung der Kraftlinien auszurichten trachtet.

Die Aktivierungsentropie der Elementarreaktion der  $\alpha$ -Glucose mit Wasser ist negativer als die der  $\alpha$ -Glucose mit Ammoniak. Offenbar wird der im aktivierten Komplex enthaltene Lösungsmitteldipol von dem bei der Aktivierung der  $\alpha$ -Glucose—Wasser-Reaktion entstandenen Hydroniumion, das eine stärkere Säure als Ammoniumion ist, stärker in Richtung der Kraftlinien ausgerichtet als von dem bei der Aktivierung der  $\alpha$ -Glucose—Ammoniak-Reaktion entstandenen Ammoniumion.

Besonders bemerkenswert ist unser Befund, daß die Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose identisch ist mit der Wasserstoffionkatalyse. Wie der eine von uns (*H. S.*) zeigen konnte, beruht die Wasserstoffionkatalyse auf der eben besprochenen Reaktion der  $\alpha$ -Glucose mit Wasser, wobei der in den aktivierten Komplex eintretende Lösungsmitteldipol durch das als Katalysator zugefügte Wasserstoffion bereits vorgeordnet ist. Die Aktivierungsentropie der Wasserstoffionkatalyse ist daher weniger negativ als die der Wasserkatalyse. Die Wasserstoffionkatalyse kommt also nicht durch Anlagerung des Wasserstoffions an den Brückensauerstoff der Glucose, sondern durch die richtende Wirkung des Wasserstoffions auf den Dipol des Lösungsmittels zustande.

Während sich die Aktivierungsenthalpie der Reaktion der  $\alpha$ -Glucose mit der Base Ammoniak von der der  $\alpha$ -Glucose—Wasser-Reaktion um

<sup>3</sup> D. Rittenberg und Ch. Graff, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3370 (1958).

nahezu 4 kcal unterscheidet, entsprechen die Aktivierungsenthalpien der  $\alpha$ -Glucose-Reaktionen mit den Anionbasen, die zwischen 17 und 18 kcal liegen, nahezu der Aktivierungsenthalpie der  $\alpha$ -Glucose—Wasser-Reaktion. Die Aktivierungsenthalpien für das Formiat-ion und für das Glucosation stimmen mit der für Wasser besonders gut überein.

Der höhere Wert der Aktivierungsenthalpie für die Acetation-Katalyse läßt sich auf folgende Weise erklären: Für die bei den tieferen Temperaturen angewendeten höheren Acetation-konzentrationen kann der Quotient der Aktivitätskoeffizienten in der Geschwindigkeitsgleichung im Sinne *Brönsteds*

$$\frac{d(HG_{\alpha})}{dt} = k_{Ac} \cdot \frac{f_{HG_{\alpha}} \cdot f_{Ac^{-}}}{f_{K^{-}}} [HG_{\alpha}] [Ac^{-}] \quad (3)$$

nicht mehr 1 gesetzt werden.  $f$  sind die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten;  $f_{K^{-}}$  ist der Aktivitätskoeffizient des aktivierten Komplexes, der nach der *Brönstedschen* Beziehung wie das Acetation einfach geladen ist. Unter der Annahme, daß für die bei 25° C angewendeten Konzentrationen des Acetations von 0,1 bis 0,3 Mol je Liter der Quotient der Aktivitätskoeffizienten noch 1 gesetzt werden kann, ergibt sich unter Zugrundelegung der Aktivierungsenthalpie von 17 200 cal für die bei 15° C angewendeten Konzentrationen ein Quotient von 0,94 und für die bei 5° C angewendeten Konzentrationen ein Quotient von 0,89; das sind also durchaus plausible Werte.

Tabelle 2.  
Konzentrationsabhängigkeit des *Brönstedschen* Quotienten der Aktivitätskoeffizienten bei der Acetationkatalyse

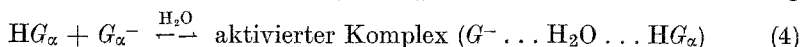
Temp., °C	[CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ]	$\frac{f_{HG_{\alpha}} \cdot f_{Ac^{-}}}{f_{K^{-}}}$
25,0	0 bis 0,3	1,00
15,0	0,3 bis 1,0	0,94
5,0	1,0 bis 3,0	0,89

Die Anionen wurden durch Neutralisation der entsprechenden Säuren mit Natronlauge hergestellt. Die Glucosationkonzentration ergibt sich aus der analytischen Konzentration der Natronlauge und der wirklichen Konzentration der Hydroxidionen. Die Hydroxidionenkonzentration wurde dabei mit dem p<sub>H</sub>-Meßgerät bestimmt. Die Genauigkeit des p<sub>H</sub>-Meßgeräts ist mit ± 0,02 p<sub>H</sub> angegeben. Ein ebenso großes Fehlerintervall für die Eichung mit Hilfe der Pufferlösung würde eine Abweichung in der Aktivierungsenthalpie von ± 1663 cal ergeben. Der in der Tabelle angegebene Wert der Aktivierungsenthalpie für das Hydroxid-

ion fällt daher nicht so sehr ins Gewicht wie die übrigen Werte der Aktivierungsenthalpie.

Man wird nicht fehl gehen, die Analogie der Aktivierungsenthalpien für die Anionen mit der Aktivierungsenthalpie für Wasser in der Weise zu erklären, daß die Hydrathülle der Anionen mit der  $\alpha$ -Glucose in gleicher Weise in Reaktion tritt wie das Wasser. Der Unterschied liegt aber darin, daß bei der Anionkatalyse ein durch das Anion gerichtetes Wassermolekül der Hydrathülle mit der  $\alpha$ -Glucose in Reaktion tritt. Die Aktivierungsentropie steigt um so mehr, je stärker das dabei verschwindende Wassermolekül gerichtet war. Dieser Richtungseffekt geht mit der Basizität des Anions symbat.

Die Aktivierungsentropie steigt von  $-24,9$  [Cl] bei reinem Wasser bis  $+11,8$  [Cl] bei der Hydroxidion-Katalyse. Bei Glucosation als Katalysator ist die Aktivierungsentropie entsprechend der Gleichung



Null. Der etwaige Entropieunterschied zwischen dem aktivierten und nicht aktivierten Glucosation ist zu gering, um mit Sicherheit erfaßt werden zu können.

Die Anionkatalyse ist nach dem Gesagten also entropisch.

Tabelle 3. Katalysekoeffizienten

Katalysator	$k_{15}, \text{sec}^{-1}$	$k_{25}, \text{sec}^{-1}$
NH <sub>3</sub>	0,0626 ± 0,0011	0,1416 ± 0,0025
H <sub>2</sub> O	(1,720 ± 0,010) · 10 <sup>-6</sup>	(4,902 ± 0,017) · 10 <sup>-6</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	(2,228 ± 0,021) · 10 <sup>-3</sup>	(6,672 ± 0,192) · 10 <sup>-3</sup>
HCOO <sup>-</sup>	(3,062 ± 0,055) · 10 <sup>-4</sup>	(8,630 ± 0,145) · 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	(4,881 ± 0,090) · 10 <sup>-4</sup>	(1,484 ± 0,030) · 10 <sup>-3</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,3355 ± 0,0158	1,000 ± 0,059
OH <sup>-</sup>	27,77 ± 0,97	90,73 ± 2,20

Der Unterschied in den Katalysekoeffizienten ist entsprechend der Eyringschen Gleichung

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)^4 \quad (5)$$

in erster Linie auf den Entropiefaktor  $\exp \frac{\Delta S^*}{R}$  zurückzuführen. Das Verhältnis der Katalysekoeffizienten für Hydroxidion und für Wasser hat wegen des ausschlaggebenden Unterschieds in den Aktivierungsentropien den hohen Wert von mehr als 7 Zehnerpotenzen.

<sup>4</sup>  $k$  = Boltzmannsche Konstante,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $R$  = Allgem. Gaskonstante,  $T$  = absol. Temp.