

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 10. Mitt.¹:

Die Katalyse der Mutarotation der Glucose durch Essigsäure und Ameisensäure

Von

Hermann Schmid und Günther Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 6. Dezember 1965)

Die Aktivierungsenthalpien der durch nicht ionisierte Essigsäure und nicht ionisierte Ameisensäure katalysierten Mutarotation der α -Glucose haben die gleichen Werte wie die Aktivierungsenthalpie der Elementarreaktion zwischen α -Glucose und Wasser. Die Aktivierungsentropie der Ameisensäurekatalyse ist weniger negativ als die der Essigsäurekatalyse, die weniger negativ ist als die der Wasserkatalyse. Die Säurekatalysen erweisen sich als Wasserkatalysen, wobei der im aktivierten Komplex enthaltene Lösungsmitteldipol durch die Säure vorgerichtet ist.

The enthalpies of activation of the mutarotation of α -glucose catalysed by unionised acetic acid and unionised formic acid have the same amount as the enthalpy of activation of the elementary reaction between α -glucose and water. The entropies of activation of these acid catalyses are less negative than the entropy of activation of the catalysis by water. The entropy of activation of the catalysis by formic acid is less negative than that of the catalysis by acetic acid. The catalyses by acids are catalyses by water, at which the solvent dipole in the activated complex is predirected by the acid.

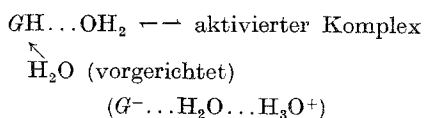
Entsprechend der 9. Mitt.² wurden die kinetischen Untersuchungen der Essigsäurekatalyse der Mutarotation der α -Glucose fortgeführt. Außerdem wurde der katalytische Einfluß der nicht ionisierten Ameisen-

¹ 1.—9. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); **95**, 454, 1009 (1964); *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); Mh. Chem. **96**, 583, 1503, 1508, 1510, 2010 (1965).

² G-: Symbol für Glucosation im aktivierten Komplex.

säure auf die Glucose-Mutarotation studiert. Die endgültigen Werte der Katalysekoeffizienten k , der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* , der Aktivierungsentropie ΔS^* und der Aktivierungsenthalpie ΔH^* der beiden Säurekatalysen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Die Aktivierungsenthalpien dieser Katalysen sind ebenso groß wie die Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse ($17\,238 \pm 117 \text{ cal}^1$); die Aktivierungsentropien der Essigsäure- und der Ameisensäurekatalyse sind hingegen viel weniger negativ als die der Wasserkatalyse ($-25 \text{ [Cl] Mol}^{-1}$)¹. Es handelt sich also bei den Katalysen dieser nichtionisierten organischen Säuren um Wasserkatalysen, wobei der Lösungsmitteldipol H_2O , der am aktivierten Komplex ($G^- \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+$)² beteiligt ist, durch die als Katalysator zugefügte organische Säure (ebenso wie bei der Wasserstoffionkatalyse durch das Wasserstoffion) bereits vorgerichtet ist.³



Die Vorrichtung der Wassermoleküle ist um so stärker, je weniger negativ die Aktivierungsentropie ist. Der Vergleich der Ionisationskonstanten der Säuren ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ [bei 25°C]) mit den Aktivierungsentropien zeigt, daß die Aktivierungsentropie um so weniger negativ ist, je stärker die Säure ist. Während die Vorrichtung bei der Wasserstoffionkatalyse durch das positiv ge-

Tabelle 1. Essigsäurekatalyse der Mutarotation der α -Glucose

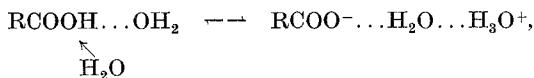
	4,9	15,5	25,3
$k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (sec ⁻¹)	$(1,365 \pm 0,064) \cdot 10^{-5}$	$(4,076 \pm 0,057) \cdot 10^{-5}$	$(1,230 \pm 0,037) \cdot 10^{-4}$
$\Delta G_{\text{CH}_3\text{COOH}}^*$ (cal Mol ⁻¹)	22404 ± 26	22653 ± 8	22788 ± 18
$\Delta S_{\text{CH}_3\text{COOH}}^*$ ([Cl] Mol ⁻¹)		--- $18,9 \pm 1,1$	
$\Delta H_{\text{CH}_3\text{COOH}}^*$ (cal Mol ⁻¹)		17168 ± 304	

³ GH: Symbol für α -Glucose.

Tabelle 2. Ameisensäurekatalyse der Mutarotation der α -Glucose

Temperatur, °C	15,0	25,0
k_{HCOOH} (sec ⁻¹)	$(1,027 \pm 0,045) \cdot 10^{-4}$	$(2,963 \pm 0,042) \cdot 10^{-4}$
$\Delta G_{\text{HCOOH}}^*$ (cal Mol ⁻¹)	22084 ± 25	22244 ± 8
$\Delta S_{\text{HCOOH}}^*$ ([Cl] Mol ⁻¹)		$-16,2 \pm 2,6$
$\Delta H_{\text{HCOOH}}^*$ (cal Mol ⁻¹)		17474 ± 762

ladene Katalysatorion erfolgt, kommt sie bei der Katalyse der Säuren RCOOH offenbar durch die Wasserstoffbrückenbindung $\text{RCOOH} \dots \text{OH}_2$, die als Vorstufe der Ionisation anzusehen ist,



zustande. Die Vorrichtung des Lösungsmitteldipols ist um so stärker, je größer die Tendenz des Protons der organischen Säure ist, zum Lösungsmitteldipol überzutreten, je stärker also die Säure ist. Die Säurekatalysen kommen also nicht durch Anlagerung des Wasserstoffions an den Brückensauerstoff der α -Glucose im Sinne der bisher angenommenen Zwischenreaktionstheorie der Katalyse zustande, sondern durch die richtende Wirkung der Säuren auf den Lösungsmitteldipol.