

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 11. Mitt.¹:

Die Aktivierungsgrößen der durch schweres Wasser katalysierten Glucose-Mutarotation

Von

Hermann Schmid und Günther Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 18. März 1965)

Es wurden die *Eyringschen* Aktivierungsgrößen der α -Glucose—Deuteriumoxid-Reaktion ermittelt, mit denen der entsprechenden Reaktion mit leichtem Wasser verglichen und der Aktivierungsvorgang dieser Katalyse erschlossen.

The free enthalpy of activation, the enthalpy of activation and the entropy of activation of the reaction between α -glucose and deuterium oxide have been determined, and compared with those of the corresponding reaction with water and the mechanism of activation of this catalysis elucidated.

In Fortführung unserer kinetischen Untersuchungen über die Mutarotation der α -Glucose studierten wir die Katalyse durch schweres Wasser. Die dabei gewonnenen Ergebnisse und zum Vergleich die schon früher² veröffentlichten Resultate der durch Wasser katalysierten α -Glucose-Mutarotation sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

k_{D_2O} ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion zwischen schwerem Wasser und α -Glucose, die nach Auflösen in schwerem Wasser als teilweise deuterierte Glucose vorliegt (siehe weiter unten):

$$-\frac{dG_\alpha}{dt} = k_{D_2O}[DG_\alpha][D_2O]. \quad (1)$$

DG_α ist das Zeichen für die schwere Glucose. Das rundgeklammerte Symbol ist die analytische Konzentration, die eckig geklammerten Symbole sind die wirklichen Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung.

¹ 1.—10. Mitt.: *H. Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); **95**, 454, 1009 (1964); *H. Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); Mh. Chem. **96**, 583, 1503, 1508, 1510, 2010; Mh. Chem. **97**, 168 (1966).

² *H. Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964).

Tabelle 1. Reaktion der α -Glucose mit schwerem Wasser

Temp., (°C)	15,5	25,0
k_{D_2O} (sec ⁻¹)	$(5,04 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(1,30 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$
$\Delta G_{D_2O}^*$ (cal Mol ⁻¹)	25171 ± 4	25459 ± 4
$\Delta S_{D_2O}^*$ (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)		$-30,3 \pm 0,6$
$\Delta H_{D_2O}^*$ (kcal Mol ⁻¹)		$16,43 \pm 0,18$

Tabelle 2. Reaktion der α -Glucose mit Wasser

Temp., (°C)	15,0	25,0
k_{H_2O} (sec ⁻¹)	$(1,72 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(4,90 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
$\Delta G_{H_2O}^*$ (cal Mol ⁻¹)	24410 ± 3	24659 ± 2
$\Delta S_{H_2O}^*$ (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)		$-24,9 \pm 0,4$
$\Delta H_{H_2O}^*$ (kcal Mol ⁻¹)		$17,24 \pm 0,12$

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{H_2O} gilt entsprechend:

$$-\frac{d(HG_\alpha)}{dt} = k_{H_2O} [HG_\alpha] [H_2O]. \quad (2)$$

Die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{D_2O}^*$ und $\Delta G_{H_2O}^*$, die Aktivierungsentropien $\Delta S_{D_2O}^*$ und $\Delta S_{H_2O}^*$ und die Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{D_2O}^*$ und $\Delta H_{H_2O}^*$ wurden mit der *Eyringschen* Gleichung³:

$$k_i = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{RT}\right) \quad (3)$$

und den thermodynamischen Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_i^*}{\partial T}\right)_P = -\Delta S_i^* \quad (4)$$

und

$$\Delta H_i^* = \Delta G_i^* + T\Delta S_i^* \quad (5)$$

berechnet. Die in den Tab. angegebenen Werte wurden aus Polarimeterablesungen unter Verwendung der Ausgleichsrechnung und der Fehlerfortpflanzungsrechnung gewonnen.

Bei den Versuchen ergab sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Moelwyn-Hughes*, *Klar* und *Bonhoeffer*⁴ der Befund, daß in der

³ k_i = Katalysekoeffizient, k = Boltzmannsche Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, T = absol. Temp., R = allgemeine Gaskonstante.

⁴ *E. A. Moelwyn-Hughes, R. Klar und K. F. Bonhoeffer, Z. Physikal. Chem.* **169**, 113 (1934).

in schwerem Wasser gelösten α -Glucose die 5 H-Atome der Hydroxylgruppen durch D-Atome ersetzt werden.

Zu diesem Ergebnis gelangten wir, indem wir nach Abtrennung des Lösungsmittels von der mit schwerem Wasser versetzten Glucose durch Destillation Dichtebestimmungen vorgenommen haben.

Aus den beiden Tab. ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenthalpie der α -Glucose-Mutarotation mit schwerem Wasser kleiner ist als die mit leichtem Wasser.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen über die Wasser- und Ammoniak-Katalyse, welche zeigten, daß die Aktivierungsenthalpie mit steigender Basizität des Katalysators abnimmt. Die Basenkonstante des schweren Wassers, die durch die reziproke Kon-

zentration $\frac{1}{[D_2O]}$ gegeben ist, beträgt bei 20° C $1,813 \cdot 10^{-2}$, die des leichten

Wassers, $\frac{1}{[H_2O]}$, hingegen $1,805 \cdot 10^{-2}$. Die Primärreaktion der Deuterium-

oxidkatalyse ist in Analogie zu den anderen Basenkatalysen der Übergang des Deuteriumions von der dem Brückensauerstoff benachbarten OD-Gruppe zum Deuteriumoxid unter Bildung von D_3O^+ . Daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Deuteriumoxid-Katalyse trotz der größeren Basizität des schweren Wassers kleiner ist als der Geschwindigkeitskoeffizient der Wasser-Katalyse ist darauf zurückzuführen, daß die Aktivierungsentropie der Deuteriumoxid-Katalyse erheblich negativer ist als die der Wasserkatalyse. Die Aktivierungsentropie der Deuteriumoxid-Katalyse ist offenbar aus folgendem Grunde negativer als die der Wasserkatalyse: Die Wärmebewegung des Deuteriumoxiddipols, der durch das elektrische Feld zwischen dem Glucosation und dem D_3O^+ -Ion des aktivierten Komplexes ausgerichtet wird, ist wegen der im Vergleich zum Wasserdipol größeren Masse geringer, so daß die Ausrichtung des Deuteriumoxiddipols im elektrischen Feld des aktivierten Komplexes mehr in Richtung der Kraftlinien des elektrischen Feldes erfolgt als die des Wasserdipols.

