

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 12. Mitt.¹:

Die Aktivierungsgrößen der durch Deuteriumionen katalysierten Glucose-Mutarotation in schwerem Wasser

Von

Hermann Schmid, Günther Bauer und Georg Prähauser

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule

(Eingegangen am 12. Oktober 1966)

Es wurden die *Eyringschen* Aktivierungsgrößen der Deuteriumionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose in schwerem Wasser ermittelt, mit denen der Deuteriumoxid-Katalyse sowie mit den entsprechenden Größen der Wasserstoffion-Katalyse und der Wasser-Katalyse verglichen, und der Aktivierungsvorgang der studierten Katalyse erschlossen.

The free enthalpy of activation, the enthalpy of activation and the entropy of activation of the deuterium ion catalysis of the mutarotation of α -glucose in deuterium oxide have been determined and compared with those of the deuterium oxide catalysis; furthermore they have been compared with the corresponding values of the hydrogen ion catalysis and of the water catalysis and the mechanism of activation of the studied catalysis has been elucidated.

Nach unseren kinetischen Untersuchungen über die Mutarotation der α -Glucose in schwerem Wasser studierten wir die Deuteriumion-Katalyse dieser Reaktion. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

k_{D^+} ist der Katalysekoeffizient des Geschwindigkeitsterms für den Einfluß des Deuteriumions auf die Mutarotation der α -Glucose in Deuteriumoxid:

$$-\left(\frac{d(DG_{\alpha})}{dt}\right)_{D^+} = k_{D^+} [D G_{\alpha}] [D^+] \quad (1)$$

¹ 1.—11. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); **95**, 454, 1009 (1964); *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); **96**, 583, 1503, 1508, 1510, 2010 (1965); **97**, 168, 866 (1966). Zusammenfassende Darstellung von *Hermann Schmid*, Chemiker Ztg. **90**, 351 (1966).

Tabelle 1. Reaktion der α -Glucose mit deuteriumionhaltigem Deuteriumoxid

Temperatur ($^{\circ}$ C)	14,7	25,0
k_{D^+} (sec $^{-1}$)	$(7,16 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(2,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
$\Delta G^*_{D^+}$ (cal Mol $^{-1}$)	20951 ± 4	21099 ± 9
$\Delta S^*_{D^+}$ (cal Grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$)		$-14,4 \pm 0,9$
$\Delta H^*_{D^+}$ (kcal Mol $^{-1}$)		$16,8 \pm 0,3$

DG_{α} ist das Symbol für die schwere α -Glucose ($C_6H_7D_5O_6$), die beim Auflösen von α -Glucose in Deuteriumoxid durch H—D-Austausch gebildet wird. Das rundgeklammerte Zeichen ist die analytische Konzentration, das eckig geklammerte die wirkliche Konzentration in Molen pro Liter Lösung.

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^*_{D^+}$, die Aktivierungsentropie $\Delta S^*_{D^+}$ und die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^*_{D^+}$ wurden mit Hilfe der Eyringschen Gleichung²:

$$k_{D^+} = \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G^*_{D^+}}{RT} \right) \quad (2)$$

und der Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*_{D^+}}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^*_{D^+} \quad \text{und} \quad \Delta H^*_{D^+} = \Delta G^*_{D^+} + T \Delta S^*_{D^+} \quad (3, 4)$$

berechnet.

Die Herstellung des deuteriumionhaltigen Deuteriumoxids erfolgte durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in reines D_2O . Da nur mit $n/100$ — $n/10$ · Lösungen gearbeitet wurde, ist die dabei eingeschleppte Wasserstoffmenge bedeutungslos. Das Chloridion ist nicht katalytisch wirksam.

Der Ablauf der Reaktion wurde polarimetrisch verfolgt. Die Berechnung der Fehlerintervalle erfolgte mit Hilfe der Ausgleichs- und Fehlerfortpflanzungsrechnung.

Die Aktivierungsgrößen ΔS^* und ΔH^* der Deuteriumionkatalyse und im Vergleich dazu die bereits früher veröffentlichten entsprechenden Werte für die durch Deuteriumoxid, Wasser und Wasserstoffion katalysierte Glucose-Mutarotation sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenthalpie der Deuteriumion-Katalyse innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche ist wie die Aktivierungsenthalpie der Deuteriumoxid-Katalyse. Die Aktivierungsentropie der Deuteriumion-Katalyse ist hingegen weniger negativ als s·s

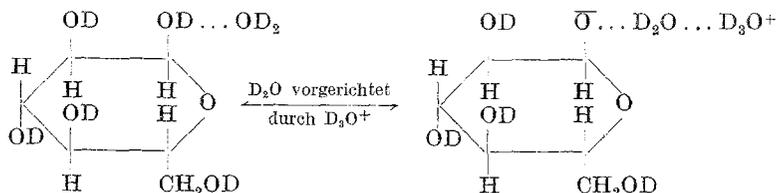
² k = Boltzmannkonstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, T = absolute Temp., R = allgem. Gaskonstante.

der Deuteriumoxid-Katalyse. Aus dem Befunde schließen wir in Analogie zu dem Befunde bei der Wasserstoffion-Katalyse und der Wasserkatalyse der Glucose-Mutarotation, daß die Deuteriumion-Katalyse eine Deuteriumoxid-Katalyse ist, bei welcher der in den aktivierten Komplex eintretende Lösungsmitteldipol durch das als Katalysator zugefügte Deuteriumion bereits vorgerichtet ist, daß also die Deuteriumion-Katalyse nicht durch Anlagerung des Deuteriumions an den Brückensauerstoff der Glucose,

Tabelle 2. Die Aktivierungsgrößen ΔS^* und ΔH^* für das Temperaturintervall 15—25° C

	D ⁺ -Ion	D ₂ O	H ⁺ -Ion	H ₂ O
ΔS^* (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)	-14,4 ± 0,9	-30,3 ± 0,6	-10,7 ± 1,7	-24,9 ± 0,4
ΔH^* (kcal Mol ⁻¹)	16,8 ± 0,3	16,4 ± 0,2	17,2 ± 0,5	17,2 ± 0,1

sondern durch die richtende Wirkung des elektrischen Feldes des Deuteriumions auf das Deuteriumoxid zustande kommt.



Da nach Mitt. 11³ Deuteriumoxid stärker basisch ist als Wasser, ist die Aktivierungsenthalpie der α -Glucose-Mutarotation in schwerem Wasser kleiner als im leichten Wasser. Daß die Aktivierungsentropie der Deuteriumoxid-Katalyse erheblich negativer ist als die der Wasserkatalyse, ist darauf zurückzuführen³, daß der Deuteriumoxid-Dipol wegen der im Vergleich zum Wasserdipol geringeren Wärmebewegung infolge seiner größeren Masse mehr in Richtung der Kraftlinien des elektrischen Feldes des aktivierten Komplexes ausgerichtet wird als der Wasserdipol. Auch bei der Deuteriumion-Katalyse ist die Ausrichtung des Deuteriumoxid-Dipols im elektrischen Feld des aktivierten Komplexes $\Delta S^*_{D^+} = -14,4$ [Cl] in Richtung der Kraftlinien stärker als die des Wasserdipols im elektrischen Feld des entsprechenden aktivierten Komplexes ($\Delta S^*_{H^+} = -10,7$ [Cl]). Die Differenz der Aktivierungsentropien $\Delta S^*_{D_2O} - \Delta S^*_{D^+} = -30,3 - (-14,4) = -15,9$ [Cl] wird auf die Vorrichtung des Deuteriumoxiddipols durch Deuteriumion zurückgeführt. Die Differenz $\Delta S^*_{H_2O} - \Delta S^*_{H^+} = -24,9 - (-10,7) = -14,2$ [Cl]

³ Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. 97, 866 (1966).

kennzeichnet hingegen die Vor-Richtung des Wasserdipols durch das als Katalysator zugefügte Wasserstoffion. Diese Differenz ist für das Medium Deuteriumion—Deuteriumoxid aus folgendem Grunde negativer als für das Medium Wasserstoffion—Wasser: Der Deuteriumoxid-Dipol wird wegen der im Vergleich zum Wasserdipol geringeren Wärmebewegung infolge seiner größeren Masse durch das als Katalysator zugefügte Deuteriumion mehr vorgerichtet als der Wasser-Dipol durch das als Katalysator zugefügte Wasserstoffion.