

Kinetische Ermittlung der Enthalpie und Entropie innerer Wasserstoffbrückenbindungen von Anionen¹

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 10. Juni 1969)

Der Aktivierungsvorgang der Anionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose besteht nach dem Verfasser darin, daß das Wasser des hydratisierten Anions das Proton von der dem Brückensauerstoff benachbarten Hydroxylgruppe der α -Glucose auf das Anion überträgt. Katalysen der Mutarotation der α -Glucose durch Anionen ohne innere Wasserstoffbrückenbindung (wie Formiate) weisen dieselbe Aktivierungsenthalpie auf wie die Wasserstoffkatalyse der Glucosemutarotation. Hingegen ist für Katalysen durch Anionen mit innerer Wasserstoffbrückenbindung ein zusätzlicher Betrag der Aktivierungsenthalpie zur Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung des Anions erforderlich. Von diesem Gesichtspunkt aus werden die Enthalpie und Entropie der inneren Wasserstoffbrückenbindung des Acetats berechnet und diskutiert.

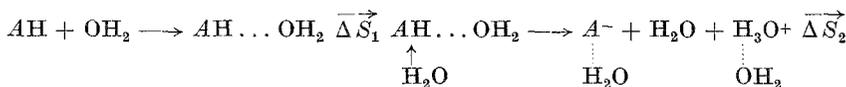
Kinetic Determination of Enthalpy and Entropy of Internal H Bridges in Anions

The activation of the anion catalysis of the mutarotation of the α -glucose consists—according to the author—in the transfer of the proton from the hydroxyl group in vicinity of the oxygen bridge of the α -glucose to the anion by the water molecule of the hydrated anion. The catalysis of the mutarotation of α -glucose by anions without an internal hydrogen bridge (for example formate ion) has the same activation enthalpy as the water catalysis of the mutarotation of α -glucose. But for the catalysis of the mutarotation of α -glucose by anions with internal hydrogen bridges an additional amount of activation enthalpy is necessary for loosening the internal hydrogen bond of the

¹ 1. Teil der Originalmitteilung bei der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Frankfurt am Main am 16. Mai 1969.

anion. From this point of view the enthalpy and entropy of the internal hydrogen bond of the acetate ion are calculated and discussed.

Nach den vorhergehenden Abhandlungen des Verfassers^{2, 3} ist die primäre Elementarreaktion der Ionisation der Säuren HA in wäßriger Lösung die Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Säure und dem Lösungsmittel Wasser und der sekundäre Elementarvorgang der totale Übergang des Protons zum Wassermolekül beim Zusammenstoß des Primärprodukts mit einem Lösungsmittelmolekül:



$\overrightarrow{\Delta S_1}$ ist die Entropieänderung der primären Elementarreaktion der Säureionisation, der Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Säure und dem Lösungsmittel Wasser. $\overrightarrow{\Delta S_2}$ ist die Entropieänderung des totalen Übergangs des Protons der Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittel Wasser. $\overrightarrow{\Delta S_1}$ ist nach dem Verfasser aus der Kinetik der Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose berechenbar³.

$$\overrightarrow{\Delta S_1} = 4,576 (\log k_W - \log k_{HA}) \tag{1}$$

k_W ist der Katalysekoeffizient des Wassers, k_{HA} ist der Katalysekoeffizient der Säure HA der Mutarotation der α -Glucose.

Wie nachträglich gezeigt werden wird, hat die Beziehung von $\overrightarrow{\Delta S_2}$ zum Katalysekoeffizienten des Anions der Mutarotation der α -Glucose k_{A^-}

$$\overrightarrow{\Delta S_2} = 4,576 (\log k_W - \log k_{A^-}) \tag{2}$$

zur Voraussetzung, daß die Aktivierungsenthalpie der Anionkatalyse der Glucose-Mutarotation ΔH^* mit der ihrer Wasserkatalyse ΔH_W^* identisch ist, was nach Tab. 1 für Formiation zutrifft^{4, 5}. Die thermodynamischen Aktivierungsgrößen der Tab. 1 wurden auf folgende Weise ermittelt:

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* wurde aus dem Katalysekoeffizienten k_K mit Hilfe der Eyringschen Gleichung mit der Boltzmannschen Konstante k und dem Planckschen Wirkungsquantum h

$$\Delta G^* = 4,576 \left(\log \frac{kT}{h} - \log k_K \right) \tag{3}$$

berechnet.

² Hermann Schmid, Mh. Chem. **99**, 522 (1968).

³ Hermann Schmid, Mh. Chem. **99**, 1932 (1968).

⁴ Hermann Schmid und Günther Bauer, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964).

⁵ Hermann Schmid und Günther Bauer, Mh. Chem. **96**, 1503 (1965); Hermann Schmid, Chemiker-Ztg. **90**, 351 (1966).

Tabelle 1

Katalysator	Temp., °C	k_K sec ⁻¹	ΔG^* , cal Mol ⁻¹	ΔS^* , Cl Mol ⁻¹	ΔH^* , kcal Mol ⁻¹
H ₂ O ⁴	15	$(1,72 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$24\,410 \pm 3$	— 24,9 ± 0,4	17,24 ± 0,12
	25	$(4,90 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$24\,659 \pm 2$		
HCOO ⁻⁵	15	$(3,06 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$21\,459 \pm 10$	— 15,2 ± 1,4	17,08 ± 0,41
	25	$(8,63 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$21\,611 \pm 10$		
HCOOH ⁶	15	$(1,03 \pm 0,045) \cdot 10^{-4}$	$22\,084 \pm 25$	— 16,2 ± 2,6	17,47 ± 0,76
	25	$(2,96 \pm 0,042) \cdot 10^{-4}$	$22\,244 \pm 8$		
CH ₃ COO ⁻⁵	5	$(1,52 \pm 0,022) \cdot 10^{-4}$	$21\,083 \pm 8$	— 10,4 ± 0,7	18,21 ± 0,20
	15	$(4,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$21\,193 \pm 10$		
	25	$(1,48 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$21\,292 \pm 12$		
CH ₃ COOH ⁶	4,9	$(1,37 \pm 0,064) \cdot 10^{-5}$	$22\,404 \pm 26$	— 18,9 ± 1,1	17,17 ± 0,30
	15,5	$(4,08 \pm 0,057) \cdot 10^{-5}$	$22\,653 \pm 8$		
	25,3	$(1,23 \pm 0,037) \cdot 10^{-4}$	$22\,788 \pm 18$		

$$\text{Die Aktivierungsentropie } \Delta S^* = - \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

$$\text{und die Aktivierungsenthalpie } \Delta H^* = \Delta G^* + T \Delta S^* \quad (5)$$

Für den Fall, daß ΔH^* der Anionkatalyse der Glucosemutarotation mit ΔH^* ihrer Wasserkatalyse identisch ist, gilt die Beziehung³:

$$\overrightarrow{\Delta S} = \overrightarrow{\Delta S}_1 + \overrightarrow{\Delta S}_2 = 4,576 [2 \log k_W - \log k_{HA} - \log k_{A^-}] \quad (6)$$

wobei $\overrightarrow{\Delta S}$ die Entropieänderung der Bruttoionisation ist. Für Acetation als Katalysator der Mutarotation der α -Glucose gilt diese Beziehung nicht, da die Aktivierungsenthalpie ΔH^* ⁷ nach Tab. 1 um etwa 1 kcal

⁶ Hermann Schmid und Günther Bauer, Mh. Chem. **97**, 169 (1966).

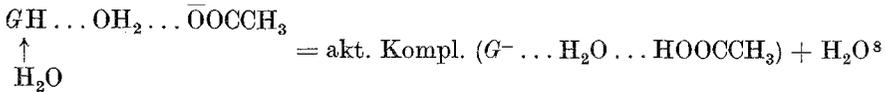
⁷ Unsere Werte der Aktivierungsenthalpie der Acetationkatalyse und der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose stimmen mit den Werten der Aktivierungsenergie E von M. Kilpatrick und M. L. Kilpatrick [Handbuch der Katalyse, hrsg. von G. M. Schwab, Springer Verlag, Wien 1940, II, 264; J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3698 (1931)] befriedigend überein.

$$E_{Ac} = \Delta H_{Ac}^* + RT = 19,1 \text{ kcal}$$

$$E_W = \Delta H_W^* + RT = 17,6 \text{ kcal.}$$

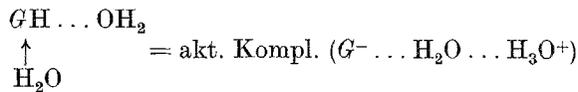
(Siehe A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, übersetzt von F. Helfferich und U. Schindewolf, Verlag Chemie, Weinheim 1964, 92.) Der im Vergleich zur Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose hohe Wert der Aktivierungsenthalpie ihrer Acetationkatalyse ist offenbar reell, hängt also nicht von äußeren Bedingungen unserer Versuche ab, wie seinerzeit angenommen wurde [Hermann Schmid und Günther Bauer, Mh. Chem. **96**, 1506 (1965)].

größer ist als die der Wasserkatalyse. Die Aktivierungsentropie der Acetationkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ΔS_{Ac}^* ist entsprechend dem Aktivierungsvorgang



$$\Delta S_{Ac}^* = s(G^- \dots H_2O) + s(H_2O \dots HOOCCH_3) - s(GH \dots OH_2)^9 - s(CH_3COO^- \dots H_2O)$$

ΔS_{W}^* ist entsprechend der Aktivierungsgleichung für die Wasserkatalyse



$$\Delta S_{W}^* = s(G^- \dots H_2O) + s(H_2O \dots H_3O^+) - s(GH \dots OH_2)$$

daher

$$\begin{aligned} \Delta S_{Ac}^* &= \Delta S_{W}^* - s(H_2O \dots H_3O^+) + s(H_2O \dots HOOCCH_3) - \\ &\quad - s(CH_3COO^- \dots H_2O) = \Delta S_{W}^* + \overleftarrow{\Delta S_2}, \end{aligned}$$

wenn

$$\overleftarrow{\Delta S_2} = s(H_2O \dots HOOCCH_3) - s(H_2O \dots H_3O^+) - s(CH_3COO^- \dots H_2O)$$

$$\overleftarrow{\Delta S_2} = \Delta S_{Ac}^* - \Delta S_{W}^* \quad (7)$$

Nach Tab. 1 ist

$$\overleftarrow{\Delta S_2} = -10,4^5 + 24,9^4 = 14,5 \text{ Cl } (20^\circ \text{ C})^{10}$$

Nach der Fehlerfortpflanzungsrechnung ist

$$\overleftarrow{\Delta S_2} = 14,5 \pm 0,8 \text{ Cl } (20^\circ \text{ C})$$

⁸ GH bedeutet α -Glucose, G^- Glucosation.

⁹ Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der α -Glucose und Wasser darf trotz der äußerst schwachen Säure Glucose nicht außer acht gelassen werden, wie es in der Abhandlung von *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **99**, 1935 (1968) geschehen ist; wenn sich auch im dortigen Endresultat nichts ändert. Die Entropie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen α -Glucose und Wasser ist für 18° C $-3,95 \text{ Cl}$; *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **100**, 850 (1969).

¹⁰ $10,4 \text{ Cl}$ gilt für das Temperaturintervall 5° bis 25° C , $24,9 \text{ Cl}$ für das Temperaturintervall 15° bis 25° C , also für 20° C . Da die Entropiewerte in dem untersuchten Temperaturintervall nur wenig temperaturabhängig sind, kann der Entropiewert $10,4 \text{ Cl}$ auch dem Temperaturintervall 15° bis 25° C , also der Temp. 20° C zugeordnet werden.

Die *Eyringsche* Gleichung für den Katalysekoeffizienten der Acetationkatalyse kann nun in folgender Weise transformiert werden.

$$k_{Ac} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_W^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Ac}^* - \Delta H_W^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_W^*}{R} + \frac{\overleftarrow{\Delta S}_2}{R}\right) = \\ = k_W \exp\left(-\frac{\Delta H_{Ac}^* - \Delta H_W^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\overleftarrow{\Delta S}_2}{R}\right),$$

daher

$$\log k_{Ac} = \log k_W - \frac{\Delta H_{Ac}^* - \Delta H_W^*}{4,576 T} + \frac{\overleftarrow{\Delta S}_2}{4,576}. \quad (8)$$

Wäre die Aktivierungsenthalpie der Acetationkatalyse so wie die der Formionkatalyse gleich der der Wasserkatalyse, dann wäre $\overleftarrow{\Delta S}_2$, das für diesen Fall mit $\overleftarrow{\Delta S}_2'$ bezeichnet werden möge,

$$\overleftarrow{\Delta S}_2' = 4,576 [\log k_{Ac} - \log k_W], \quad (9)$$

da

$$\frac{\Delta H_{Ac}^* - \Delta H_W^*}{4,576 T} = 0.$$

Für Acetation ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_2' = 4,576 [\log 8,5 \cdot 10^{-4} - \log 2,9 \cdot 10^{-6}] \\ = 11,3 \text{ Cl (20}^\circ \text{C)}^{11}.$$

Die Fehlerfortpflanzungsrechnung ergibt

$$\overleftarrow{\Delta S}_2' = 11,3 \pm 0,04 \text{ (20}^\circ \text{C)}.$$

Die Entropieänderung bei der Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung $\overleftarrow{\Delta S}_i$ errechnet sich

$$\overleftarrow{\Delta S}_i = \overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2' = 3,2 \text{ Cl (20}^\circ \text{C)}.$$

Nach der Fehlerfortpflanzungsrechnung ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_i = 3,2 \pm 0,8 \text{ Cl (20}^\circ \text{C)}$$

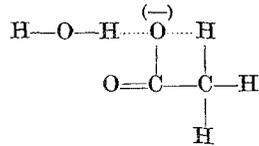
und

$$\overleftarrow{\Delta H}_i = \Delta H_{Ac}^* - \Delta H_W^* = 0,97 \pm 0,23 \text{ kcal (20}^\circ \text{C)}.$$

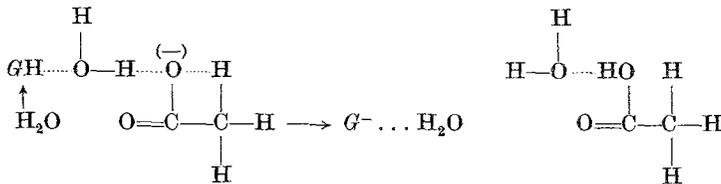
Diese Gleichungen können in der Weise interpretiert werden, daß bei der Aktivierung der Acetationkatalyse der Mutarotation der α -Glucose der

¹¹ Katalysekoeffizienten⁵ auf 20° C umgerechnet.

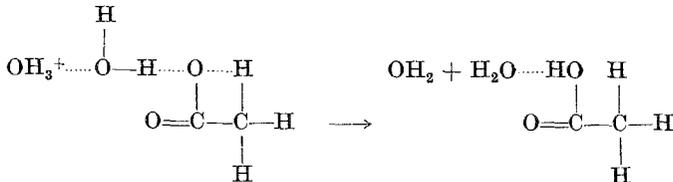
zur Aktivierungsenthalpie ihrer Wasserkatalyse zusätzliche Enthalpiebetrag für die Lösung einer inneren Wasserstoffbrückenbindung des Acetations erforderlich ist.



Der Aktivierungsvorgang der Acetationkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ist daher in folgender Weise zu formulieren:

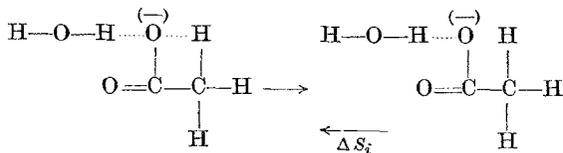


Dabei erfolgt nach der Ionisation der α -Glucose die Protonenübertragung zum Acetation über das Wassermolekül des hydratisierten Acetations unter Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung:

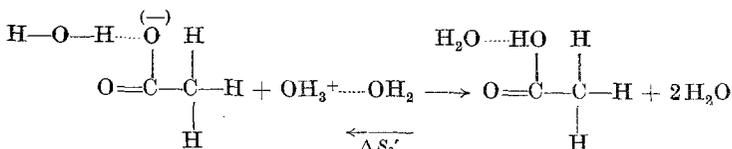


Man kann sich die Reaktion zwischen Acetation und Hydroniumion in folgende Teilvorgänge mit den entsprechenden Entropieänderungen zerlegt denken:

1. Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung des Acetations:



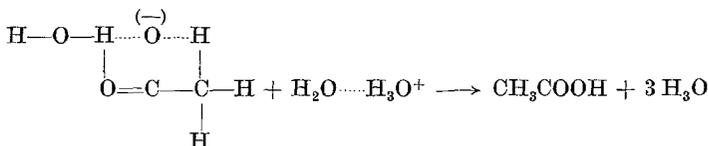
2. Neutralisation des „aktivierten“ Acetations durch Hydroniumion:



3. Lösung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Essigsäure und Wasser:



Für die Bruttoreaktion:



ergibt sich folgende Entropieänderung:

$$\overleftarrow{\Delta S} = \overleftarrow{\Delta S}_i + \overleftarrow{\Delta S}'_2 + \overleftarrow{\Delta S}_1 = 3,2 + 11,3 + 6,3^{12} = 20,8 \text{ Cl (20}^\circ \text{C)}.$$

Mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung ergibt sich

$$\overleftarrow{\Delta S} = 20,8 \pm 0,8 \text{ Cl (20}^\circ \text{C)}.$$

Aus der thermodynamischen Gleichung für die Ionisationskonstante der Essigsäure¹³

$$\log K_s = -1170,48 \frac{1}{T} + 3,1649 - 0,013399 T$$

ergibt sich für 20° C

$$\overleftarrow{\Delta S} = 21,4 \text{ Cl.}$$

Die beiden Werte von $\overleftarrow{\Delta S}$ stimmen also gut überein.

Die Schlußfolgerung des Verfassers, daß die die Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse der Glucosemutarotation übersteigende Aktivierungsenthalpie der Acetationkatalyse auf eine innere Wasserstoffbrückenbildung zwischen der CH₃-Gruppe und der COO⁻-Gruppe zurückzuführen ist, ist im Einklange mit der Erklärung von *Everett, Landsman* und *Pinsent*¹⁴ für die Änderungen der partiellen Molwärme und der Entropie

¹² Gerechnet aus der Gleichung

$$\overleftarrow{\Delta S}_1 = 4,576 \log \frac{k_{\text{HA}}}{k_{\text{W}}}$$

k_{HA} und k_{W} wurden aus der Temperaturabhängigkeit (s. Tab. 1) für 20° C je Sekunde gerechnet:

$$k_{\text{HA}} = 6,77 \cdot 10^{-5}, \quad k_{\text{W}} = 2,9 \cdot 10^{-6}.$$

Das Fehlerintervall errechnet sich aus Tab. 1 für $\overleftarrow{\Delta S}_1 f = 0,06$ (25,5° C).

¹³ *H. S. Harned* und *R. W. Ehlers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 652 (1933).

¹⁴ *D. H. Everett*, *D. A. Landsman* und *B. R. W. Pinsent*, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **215**, 403 (1952).

beim Übergang von der undissoziierten Fettsäure zu ihrem Ion. Nach ihrer Ansicht werden dieselben teilweise durch eine Versteifung der Kohlenwasserstoffkette und eine damit verbundene zusätzliche Hemmung der Rotation um C—C-Bindungen verursacht.

Die Aussage des Verfassers, daß die Entropie der Wasserstoffbrückenbindungen der Ionen im aktivierten und nicht aktivierten Zustand gleich ist¹⁵, gilt nach dem Vorausgesagten nicht, wenn die Ionen zum Unterschied von ihrem aktivierten Zustand innere Wasserstoffbrücken aufweisen. Die vorgenannte Aussage gilt daher beispielsweise für Formation, nicht aber für Acetation. Daher ist die Berechnung der Aktivierungsgrößen in der Abhandlung des Verfassers², in der die innere Wasserstoffbrückenbindung des Acetations nicht berücksichtigt wurde, entsprechend¹⁶ zu korrigieren. Diese Berechnung im Sinne der vom Verfasser propagierten Thermodynamik der Zwischenreaktionen¹⁷ führt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die Aktivierungsenthalpie der Reaktion des Acetations (Propionations usw.) mit Hydroniumion in 2 Teile gespalten werden kann, in die Aktivierungsenthalpie zur Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung des Fettsäureions und in die Aktivierungsenthalpie, die zur Heranbringung der Ionen in ihren Wirkungsbereich erforderlich ist.

¹⁵ S. *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **98**, 2097 (1967).

¹⁶ Es wurde dieselbe Bezeichnung der thermodynamischen Größen wie in² gewählt.

$\Delta S'^*$ ist nicht 0, sondern 3,2 Cl, daher ist $\Delta H'^*$ nicht $\Delta G'^*$, sondern $\Delta H'^* = \Delta G'^* + T \Delta S'^* = 2920 + 954 = 3874$ cal, wenn die wenig temperaturabhängigen Entropiewerte von 20° C der Temp. $T = 298,15$ zugeordnet werden.

$$\Delta G = \Delta G^* - \Delta G'^* = \Delta H_2 - T \Delta S_2$$

$$\Delta H^* - T \Delta S^* - \Delta H'^* + T \Delta S'^* = \Delta H_2 - T \Delta S_2$$

$$\Delta S^* = \Delta S_2 + \Delta S'^* = -16,1 + 3,2 = -12,9 \text{ Cl,}$$

daher

$$\Delta H^* = \Delta H_2 + \Delta H'^* = 1685 + 3874 = 5559 \text{ cal}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* = 5559 + 3847 = 9406 \text{ cal.}$$

An Stelle von $s_{\text{CH}_3\text{COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}}$ ist $s \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \diagdown \\ \text{COO}^- \dots \text{H}_2\text{O} \end{array} \right)$ zu setzen und auf

S. 529 tritt an Stelle des Satzes:

„Das Formation hat als Anion der stärkeren Säure weniger die Tendenz, mit Wasser eine Wasserstoffbrücke zu bilden als Acetation.“

dieser Satz:

„Das Formation hat als Anion der stärkeren Säure weniger die Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung als Acetation.“

¹⁷ *Hermann Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936); Handbuch der Katalyse, hrsg. von G. M. Schwab, Springer-Verlag, Wien 1940, II, 41.