

1 Aufgabenstellung

1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion bei der Mutarotation von D-Glucose für verschiedene Temperaturen.
2. Ermittlung der Gleichgewichtskonstante der Mutarotation.
3. Ermittlung der Aktivierungsenergie der Mutarotation.
4. Ermittlung der Reaktionsenthalpie der Mutarotation.

2 Grundlagen

1. D-Glucose liegt in zwei anomeren Formen vor: α -D-Glucose und β -D-Glucose (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie), deren Konzentrationen in Lösung im Folgenden als α und β abgekürzt werden.

In wässriger Lösung wandeln sich die Anomere beständig ineinander um; dieser Vorgang wird als *Mutarotation* bezeichnet und ist, obwohl bereits seit langem bekannt, Gegenstand aktueller Forschung [1]:



Der Reaktionsmechanismus hängt vom pH-Wert ab [2] und besteht aus mehreren Schritten, von denen jeweils einer geschwindigkeitsbestimmend ist. In saurer Lösung wird die Mutarotation durch H^+ -Ionen katalysiert, und die Ringöffnung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Ringöffnung (vgl. Abb. 1) ist bimolekular (beteiligt sind ein Glucose-Molekül und ein Proton); sei α die Konzentration der α -D-Glucose und $10^{-\text{pH}}$ die Konzentration an H^+ -Ionen, so ist für die Hinreaktion (Pfeilrichtung wie in Abb. 1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_{\text{bi}} \cdot \alpha \cdot 10^{-\text{pH}}$$

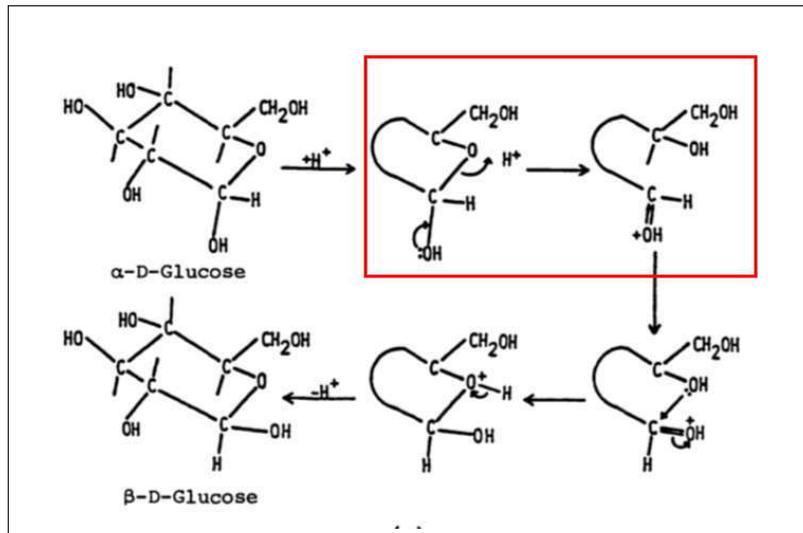


Abbildung 1: Mechanismus der säurekatalysierten Mutarotation der D-Glucose [2]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (die Ringöffnung) ist farblich hervorgehoben.

mit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante k_{bi} . Da das Proton in nachfolgenden Reaktionsschritten wieder freigesetzt wird (katalytischer Prozess), bleibt der pH-Wert konstant (wir verwenden im Praktikum zur Sicherheit zusätzlich eine Pufferlösung), und k_{bi} kann mit der Konzentration an Protonen 10^{-pH} zu einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k_a zusammengefasst werden: $k_a = k_{bi} \cdot 10^{-pH}$. Damit gilt für die Hinreaktion (im Sinne der Abb. 1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_a \cdot \alpha.$$

Da der säurekatalysierte Prozess reversibel abläuft (alle Pfeile in Abb. 1 können auch in die umgekehrte Richtung zeigen), folgt auch die Bildung von α -D-Glucose aus dem β -Anomer einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung; für die Rückreaktion gilt entsprechend:

$$\frac{d\alpha}{dt} = +k_\beta \cdot \beta.$$

Damit lautet das Geschwindigkeitsgesetz (die Differentialgleichung, die den gesamten Prozess beschreibt):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_a \cdot \alpha + k_\beta \cdot \beta. \quad (1)$$

Unter der Voraussetzung, dass zu Anfang des Prozesses ausschließlich α -D-Glucose mit der Konzentration α_0 vorliegt, ist $\beta = \alpha_0 - \alpha$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_\alpha \cdot \alpha + k_\beta \cdot (\alpha_0 - \alpha)$$

und umgestellt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = - (k_\alpha + k_\beta) \cdot \alpha + k_\beta \cdot \alpha_0.$$

Diese Differentialgleichung ist in geschlossener Form lösbar; die Lösung lautet:

$$\alpha(t) = \alpha_0 \cdot \frac{k_\beta}{k_\alpha + k_\beta} + c_0 \cdot \exp \left[- (k_\alpha + k_\beta) \cdot t \right]$$

mit der noch zu bestimmenden Integrationskonstante c_0 . Diese ermitteln wir aus den Randbedingung, dass für $t = 0$ gelten muss: $\alpha = \alpha_0$. Dies liefert:

$$c_0 = \alpha_0 \cdot \left(1 - \frac{k_\beta}{k_\alpha + k_\beta} \right)$$

Hiermit ergibt sich schließlich nach einigem Umstellen für die Zeitabhängigkeit der Mutarotation von α -D-Glucose:

$$\alpha = \alpha_0 \left[\frac{k_\beta}{k_\alpha + k_\beta} + \left(1 - \frac{k_\beta}{k_\alpha + k_\beta} \right) \cdot \exp \left(- (k_\alpha + k_\beta) \cdot t \right) \right] \quad (2)$$

In der Asymptoten ($t \rightarrow \infty$) geht demnach α gegen den thermodynamischen Gleichgewichtswert.

2. Im Praktikum wird der Verlauf der Reaktion polarimetrisch durch Messung der Änderung des *Drehwinkels* ϑ linear polarisierten Lichtes durch die Probe gemessen.

Der im Polarimeter gemessene Drehwinkel ϑ_Σ ist gleich der Summe aus den Drehwinkeln ϑ_α und ϑ_β der Komponenten α und β .¹ Diese Drehwinkel ergeben sich aus den spezifischen Drehwinkeln ϑ_i^e der Substanzen, der Länge d der Messröhre, der Massenkonzentration der Substanzen sowie dem *spezifischen Drehwinkel* ϑ_i^e :

$$\vartheta_\alpha = \alpha \cdot d \cdot \vartheta_\alpha^e$$

und

$$\vartheta_\beta = \beta \cdot d \cdot \vartheta_\beta^e.$$

¹Üblicherweise wird der polarimetrische Drehwinkel in der Literatur mit α bezeichnet; da dieses Symbol bereits für die Konzentration an α -D-Glucose verwendet wird, wird in dieser Skripte das Symbol ϑ genutzt.

Die Einheit des spezifischen Drehwinkels ist

$$[\vartheta^e] = \frac{\text{Grad} \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}},$$

die Massenkonzentration wird in der Einheit Gramm/mL verwendet, die Länge der Messröhre (Küvette) wird in Dezimetern angegeben.

Die gemessene Summe der Drehwinkel $\vartheta_{\Sigma} = \vartheta_{\alpha} + \vartheta_{\beta}$ ergibt sich, bezogen auf die Länge der Messröhre und unter Berücksichtigung der Beziehung $\beta = \alpha_0 - \alpha$ zu:

$$\begin{aligned} \frac{\vartheta_{\Sigma}}{d} &= \alpha \cdot \vartheta_{\alpha}^e + (\alpha_0 - \alpha) \cdot \vartheta_{\beta}^e \\ &= \alpha \cdot (\vartheta_{\alpha}^e - \vartheta_{\beta}^e) + \alpha_0 \cdot \vartheta_{\beta}^e. \end{aligned}$$

Hierin ist lediglich α unbekannt. Damit lässt sich die Konzentration an α ermitteln:

$$\alpha = \frac{\frac{\vartheta_{\Sigma}}{d} - \alpha_0 \cdot \vartheta_{\beta}^e}{\vartheta_{\alpha}^e - \vartheta_{\beta}^e} \quad (3)$$

Hierin ist ϑ_{Σ} die polarimetrische Messgröße. Diese kann also entsprechend Gl. 3 in die Konzentration α umgerechnet werden; aus α und der Ausgangskonzentration α_0 ergibt sich dann auch β .

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Mutarotation, k_{α} und k_{β} muss der gemessene Drehwinkel zunächst gemäß Gl. 3 in die Konzentration umgerechnet werden; erst danach lässt sich Gl. 2 anwenden.

3. Temperaturkorrektur des Drehwinkels. Der spezifische Drehwinkel hängt schwach von der Temperatur ab. Die folgende empirische Gleichung wird häufig zur Beschreibung verwendet (T : Temperatur in $^{\circ}\text{C}$):

$$\vartheta^e(T) = \vartheta^e(20^{\circ}\text{C}) \cdot \left(1 - 4,71 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{^{\circ}\text{C}} - 20 \right) \right). \quad (4)$$

Der spezifische Drehwinkel von α -D-Glucose beträgt $\vartheta^e(20^{\circ}\text{C}) = 112,2^{\circ} \cdot \frac{\text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$. Für eine Temperatur von $T = 50^{\circ}\text{C}$ findet man:

$$\vartheta^e(50^{\circ}\text{C}) = 110,6^{\circ}.$$

Die Abweichung ist also größer als die Ableseungenauigkeit des Drehwinkels ($\Delta\vartheta \approx \pm 0,5^{\circ}$) und muss bei der Datenanalyse berücksichtigt werden, um systematische Fehler zu vermeiden.

4. Die Reaktion erfolgt bei erhöhter Temperatur schneller. Dieser Zusammen-

hang lässt sich mittels der Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right). \quad (5)$$

Hierin in E_A die Aktivierungsenergie der Reaktion. Trägt man $\ln(k)$ über der reziproken Temperatur auf, so erhält man gemäß Gl. 5 die Aktivierungsenergie der Mutarotation.

5. Im thermodynamischen Gleichgewicht ändert sich die Konzentration der Komponenten α und β nicht mehr; es gilt demnach

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_\alpha \cdot \alpha + k_\beta \cdot \beta = 0.$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\frac{\beta}{\alpha} = K = \frac{k_\alpha}{k_\beta} \quad (6)$$

mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K .

Bestimmt man K für verschiedene Temperaturen und trägt man $\ln(K)$ über der reziproken Temperatur auf, so erhält man gemäß der van't Hoff'schen Gleichung die Reaktionsenthalpie der Mutarotation:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (7)$$

Durch Nutzen der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ folgt daraus:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^0}{R}. \quad (8)$$

Tragen wir $\ln K$ über $1/T$ auf, so erhalten wir eine Gerade, deren Steigung ΔH^0 enthält.

3 Experimentelle Durchführung

Verwendete Geräte

1. Halbschatten-Polarimeter mit Natriumdampfampe und Messküvette ($d=21$ cm = 2,1 dm.)
2. Messkolben
3. Thermostat
4. Thermometer

5. Stopp-Uhr
6. Waage

Verwendete Chemikalien

1. α -D-Glucose (99,9%)
2. Pufferlösung pH=6,8

Durchführung

1. Stellen Sie den Thermostaten auf eine Temperatur von 20 °C.
2. Schalten Sie die Natriumdampflampe des Polarimeters ein. Die Lampe benötigt einige Minuten Anheizzeit.
3. Füllen Sie die Messküvette mit destilliertem Wasser und stellen Sie sicher, dass der Drehwinkel $\vartheta = 0^\circ$. Falls der Drehwinkel von Null abweicht, notieren Sie den beobachteten Wert und subtrahieren ihn von Ihren späteren Ergebnissen.
4. Überführen Sie 10 g α -D-Glucose in einem 100-mL-Messkolben und füllen Sie bis zur Markierung mit Pufferlösung auf.
5. *Beeilen Sie sich! Die Mutarotation beginnt augenblicklich.* - Füllen Sie die Messküvette des Polarimeters mit der Glucose-Lösung und messen Sie den Drehwinkel dreißig Minuten lang in ein-minütigen Abständen (Hinweise zur Nutzung eines Polarimeters finden Sie in der Skripte »K1 - Hydrolyse von Saccharose«).
6. Setzen Sie jeweils eine neue Lösung derselben Konzentration an und wiederholen Sie die Messung bei den Temperaturen 30 °C, 40 °C und 50 °C. Es liegen dann insgesamt 4 Messungen vor. Die Messlösung muss stets neu hergestellt werden. Bei den höheren Temperaturen ist Eile geboten, weil sich die Messlösung sehr rasch umsetzt.

4 Datenanalyse.–

(1) Bestimmung der reaktionskinetischen Konstanten k_α und k_β .– Die Analyse der gemessenen Daten kann mit Hilfe der Software Igor Pro erfolgen. Tragen Sie die Messwerte (Rohdaten, Drehwinkel) in eine Tabelle ein. Nennen Sie die Waves zum Beispiel *kin20*, *kin30* etc. Diese enthalten die kinetischen Rohdaten, also die gemessenen Drehwinkel als Funktion der Zeit.

Da Sie in äquidistanten Zeitintervallen gemessen haben, können Sie die entsprechenden Waves auf den gesamten Zeitbereich skalieren (als Zeiteinheit ver-

wenden wir die Sekunde); falls Sie insgesamt 1800 Sekunden gemessen haben, lautet der Skalierbefehl für die Wave *kin20*:

```
setscale x, 0, 1800, kin20.
```

(2) Bestimmung der Konzentration von α -D-Glucose.– Errechnen Sie nun mit Hilfe der Gl. 3 aus den gemessenen Drehwinkeln ϑ_{Σ} die Konzentration an α -D-Glucose. Duplizieren Sie hierzu die Waves *kin20* etc. in neue Waves, z.B. für *kin30*:
`duplicate kin30 kin30a.`

Wenden Sie Gl. 3 auf die neuen Waves an, um die Konzentrationen zu erhalten. Hierzu benötigen Sie die spezifischen Drehwinkel der beiden Anomeren der D-Glucose, die im Anhang für eine Temperatur von 20°C angegeben sind. Berechnen Sie die spezifischen Drehwinkel unter Nutzung von Gl. 4 für alle Temperaturen, bei denen Sie gemessen haben, und nutzen Sie die errechneten Werte zur Bestimmung der Konzentration.

α_0 ist die Konzentration der α -D-Glucose, mit der sie die jeweilige Messung begonnen haben; die Länge der Küvette ist $d = 2,1$ dm.

Stellen Sie die Wave *kin30a* graphisch dar: `display kin30a`

Ein typischer Datensatz für eine Temperatur von 30 °C nach der Umrechnung auf die Konzentration ist in der Abbildung 3 im Anhang gezeigt.

Kopieren Sie zur Bestimmung der kinetischen Konstanten die im Anhang angegebene Fit-Funktion *MutaFit* in das Programmierfenster *procedure window* von Igor: Windows → Procedure Windows... → Procedure Window und klicken Sie auf den Compile-Button.

Öffnen Sie das *curve fitting* Modul in Igor:

Analysis → Curve Fitting...

Wählen Sie in der Dialogbox die Fitfunktion *MutaFit* aus. Tragen Sie Startwerte und einen zulässigen Wertebereich im Unterfenster *Coefficients* ein (vgl. Abb. 2).

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie logarithmieren Sie die erhaltenen Werte für k_{α} bzw. k_{β} und stellen Sie diese Werte jeweils über reziproken Kelvin-Temperatur dar. Die Aktivierungsenergie ergibt sich gemäß Gl. 5 aus der Steigung der Ausgleichsgeraden.

Berechnen Sie aus den Werten für k_{α} und k_{β} die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K für die gemessenen Temperaturen. Logarithmieren Sie diese Werte und stellen Sie den Logarithmus graphisch über der reziproken Kelvin-Temperatur dar. Die Steigung der Ausgleichsgeraden liefert nach Gl. 7 die Reaktionsenthalpie der Mutarotation.

Literatur

[1] M. Kaufmann, S. Krueger, C. Muegge, L. Kroh, Food Chemistry, **265**, 216–221

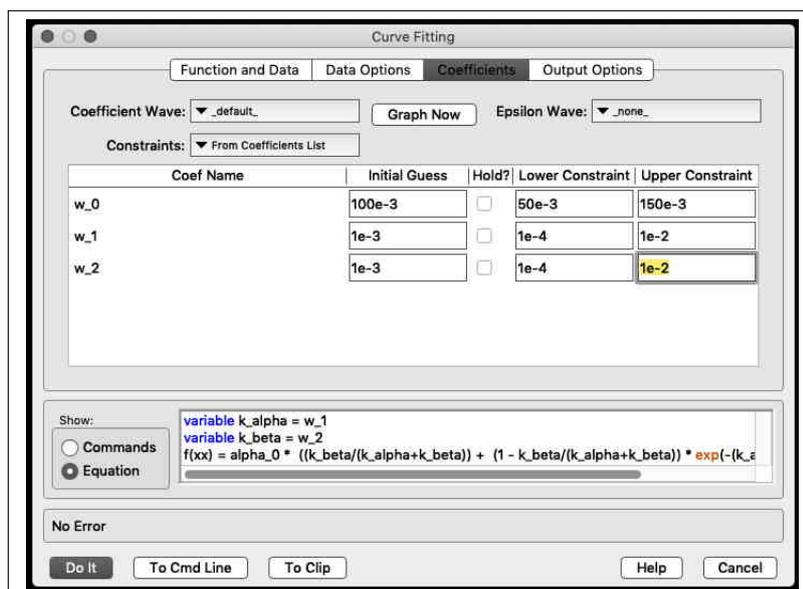


Abbildung 2:

(2018).

[2] A. Imamura, T. Okajima, K. Kanda, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 943–945 (1986).

Anhang

(1) Routine für Igor Pro zur Ermittlung der Parameter der Mutarotation; die mit return beginnende Zeile und die nachfolgende Zeile sind zu *einer* Zeile zusammenzufassen.

```
function MutaFit(w,xx): FitFunc
// Mutarotation von alpha-D-Glucose, Ausgangssubstanz alpha
wave w
variable xx
// w[0] = alpha_0, w[1] = k_alpha, w[2] = k_beta
variable alpha_0 = w[0]
variable k_alpha = w[1]
variable k_beta = w[2]
return alpha_0 * (k_beta/(k_alpha+k_beta)
+ (1 - k_beta/(k_alpha+k_beta)) * exp(-(k_alpha + k_beta) * xx) )
end
```

(2) Ein typischer Datensatz für eine Temperatur von 30 °C sieht wie in der Abb. 3 aus.

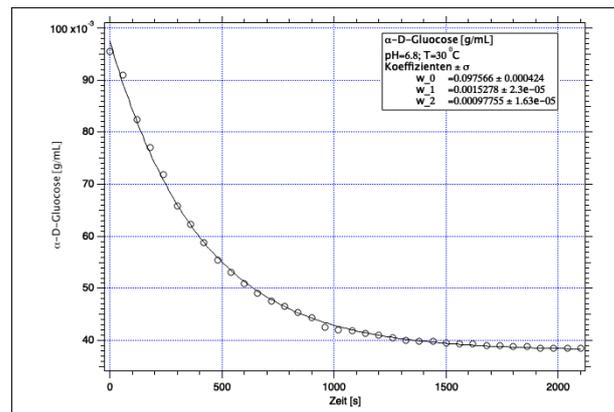


Abbildung 3: Datensatz zur Charakterisierung der Mutarotation von α -D-Glucose bei einer Temperatur von $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach der Umrechnung auf die Konzentration.

(3) Daten für die spezifischen Drehwinkel von Glucose in Wasser:

$$\alpha\text{-D-Glucose: } \vartheta_{\alpha}^e = +112,2 \frac{\text{Grad mL}}{\text{dm g}}$$

$$\beta\text{-D-Glucose: } \vartheta_{\beta}^e = +17,5 \frac{\text{Grad mL}}{\text{dm g}}$$

Version vom 06.02.2019

Dank an Ruchi Joshi!