

# Reaktionen „on-water“

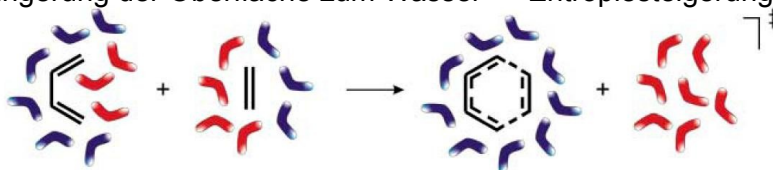
## 1. Definition: „in-water“ & „on-water“

In-water					On-water						
	A	+	B	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	C		A	+	B	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	C
Löslichkeit	100 %		100 %		0 %	Löslichkeit	0 %		0 %		0 %
	Homogene Lösung						Heterogene Lösung				

## 2. In-water

### a) Hydrophober Effekt

- Zusammenlagerung von unpolare Molekülen → Hydrophobe Hydration
- Verringerung der Oberfläche zum Wasser → Entropiesteigerung

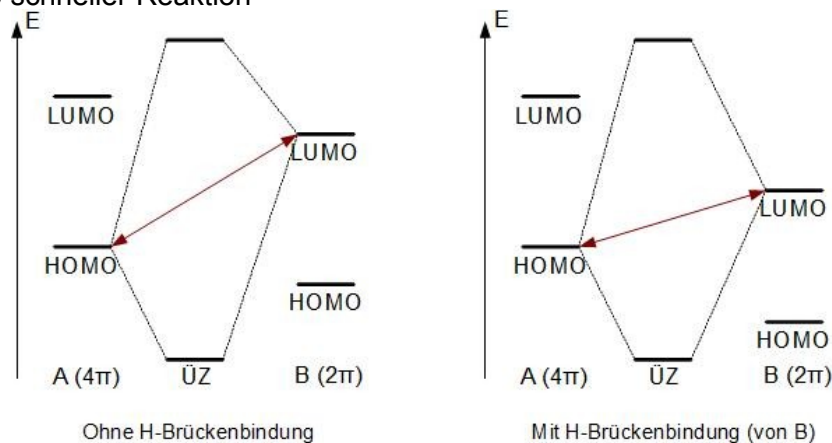


- Je größer der Effekt, desto schneller die Reaktion
- Wichtig auch Aktivierungsvolumen  
→ Bei negativem Aktivierungsvolumen Beschleunigung

$$\Delta V^{\text{akt}} = V^{\ddagger} - V(\text{Edukte})$$

### b) Wasserstoffbrücken

- Verringerung der Elektronendichte & Abstoßung zwischen den Orbitalen kleiner → Auswirkung auf Lage der Grenzorbitale
- Energetische Veränderung der HOMO-LUMO-Lücke zwischen den Reaktanden → Je kleiner Lücke, desto schneller Reaktion



→ Auswirkung nur spürbar, wenn nur ein Edukt H-Brücken ausbildet

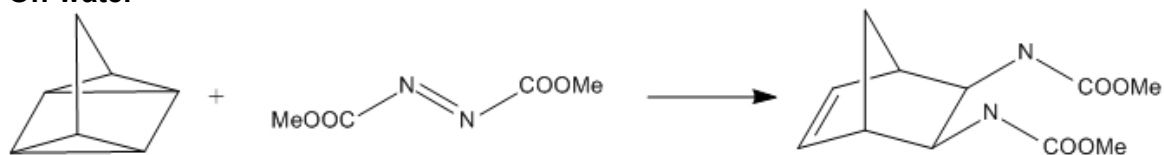
### c) Polarität

- Übergangszustand weniger polar als Grundzustand → langsamere Reaktion
- Übergangszustand polarer als Grundzustand → beschleunigte Reaktion

### d) Salzeffekte

- prohydrophobische Salze (z.B. LiCl, NaCl): Erhöhung hydrophobischer Effekt, H-Brückenbindung, Reaktionsgeschwindigkeit & Selektivität → salting-out-Zusätze
- antihydrophobische Salze (z.B. GnCl, LiClO<sub>4</sub>): Erhöhung H-Brückenbindung, Verringerung hydrophobischer Effekt, Reaktionsgeschwindigkeit & Selektivität → salting-in-Zusätze

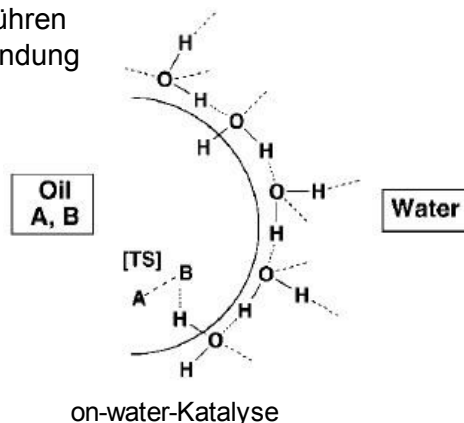
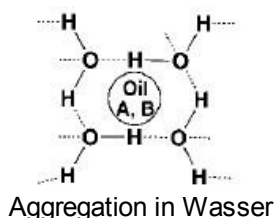
### 3. On-water



Lösungsmittel	T [°C]	Zeit	Ausbeute (%)
Toluol	80	24 h	74
Ohne LM	23	48 h	85
On H <sub>2</sub> O	23	10 min	82

#### a) Marcus-Grenzphasen-Wasserstoffbrückenbindung

- 2007 Marcus und Jung: Reaktion an Phasengrenze → katalysatorische Wirkung
- Protonen durchdringen die Phasengrenze bei starkem Rühren
- Salze stören Ausbildung von Grenzphasen-H-Brücken-Bindung



#### b) (Un-) Löslichkeit

- on-water-Limit: Grenze zwischen on-water & in-water Reaktion, abhängig von Löslichkeit der Reaktanden
- Mindestens ein Reaktand muss flüssig sein

#### c) Vor- & Nachteile

Vorteile	Nachteile
bessere Ausbeute	keine hydrolisierbaren Reaktanden
schnellere Reaktionszeit	nur ausgewählte Reaktionen
höhere Selektivität	
leichte Produktabtrennung (Phasentrennung / Filtration)	

### 4. In-water vs. on-water

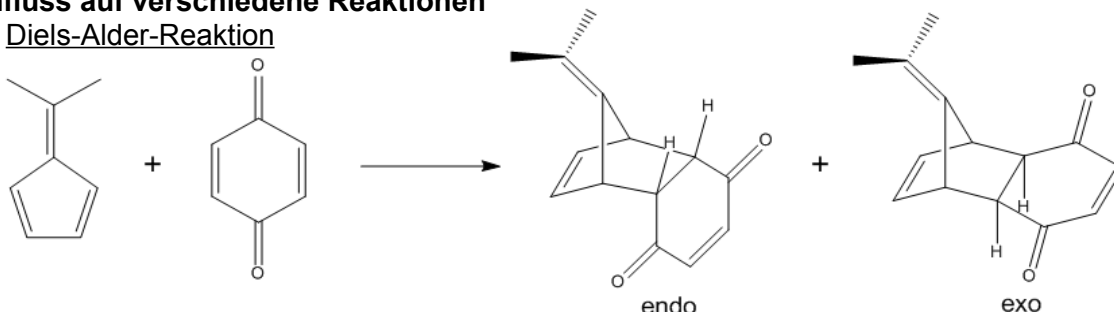
	A (schwach löslich)	B (schwer löslich)	C (sehr schwer löslich)
Löslichkeit (mol/l)	$\sim 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Wirkende Effekte	Hydrophober Effekt Normale H-Brücken Grenzphasen H-Brücken	Hydrophober Effekt Grenzphasen H-Brücken	Grenzphasen H-Brücken
Reaktion verläuft	vor allem in-water einige on-water	vor allem on-water einige in-water	on-water



on-water-Limit

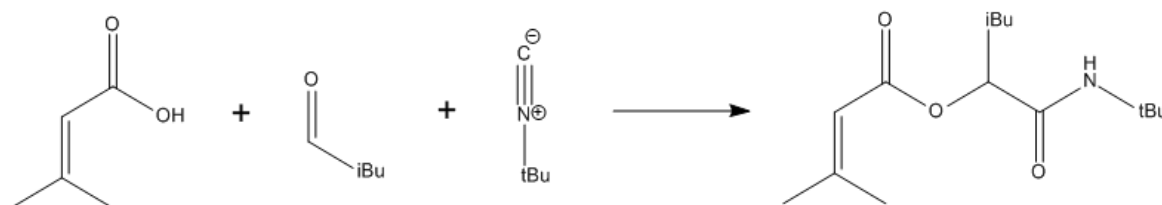
## 5. Einfluss auf verschiedene Reaktionen

### a) Diels-Alder-Reaktion



Lösungsmittel	Konz. [mol/l]	Zeit	Umsatz (%)	endo : exo
Aceton	0,15	14 d	48	45 : 55
MeOH	0,15	10 d	95	44 : 56
H <sub>2</sub> O	0,15	11h	100	65 : 35
H <sub>2</sub> O	0,001	24 h	100	14 : 86
H <sub>2</sub> O	1,6	8 h	100	88 : 12

### b) Multikomponenten-Reaktionen (Passerini-Reaktion, auch bei Ugi-Reaktion)



Lösungsmittel	Zeit [h]	T [°C]	Ausbeute (%)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18	25	50
H <sub>2</sub> O	3,5	25	95
H <sub>2</sub> O	2	4	93
H <sub>2</sub> O	5	50	91

### c) Weitere Reaktionen

- Claisen-Umlagerung
- Cycloaddition
- Wittig-Reaktion
- Nukleophile Reaktionen
- Oxidationen
- Reduktionen
- Aldol-Reaktion
- ...

## 6. Literatur

- R. N. Butler, A.G. Coyne, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6302.
- S. Otto, J. B. F. N. Engberts, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1365.
- A. Chanda, V. V. Fokin, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 725.
- S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3275.
- D. Sarma, A. Kumar, *Org. Lett.* **2006**, 8 (10), 2199.
- J. E. Klijn, J. B. F. N. Engberts, *Nature* **2005**, 435, 746.
- S. Otto, J. B. F. N. Engberts, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2809.
- Y. Jung, R. A. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 284117.
- Y. Jung, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5492.