

Reaktionen „on-water“

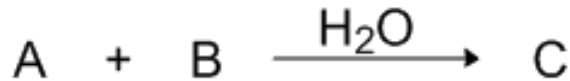
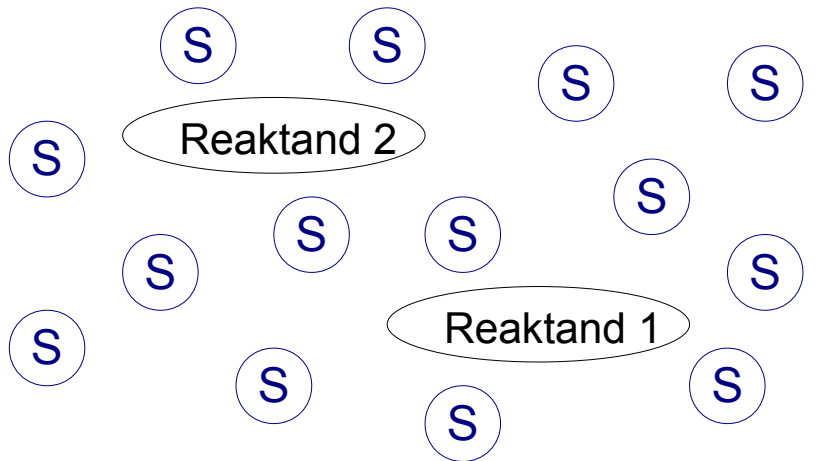
Corina Janzer

Institut für Organische Chemie – Seminar zum Fortgeschrittenenpraktikum, 27.06.2011



Definition „in-water“ & „on-water“

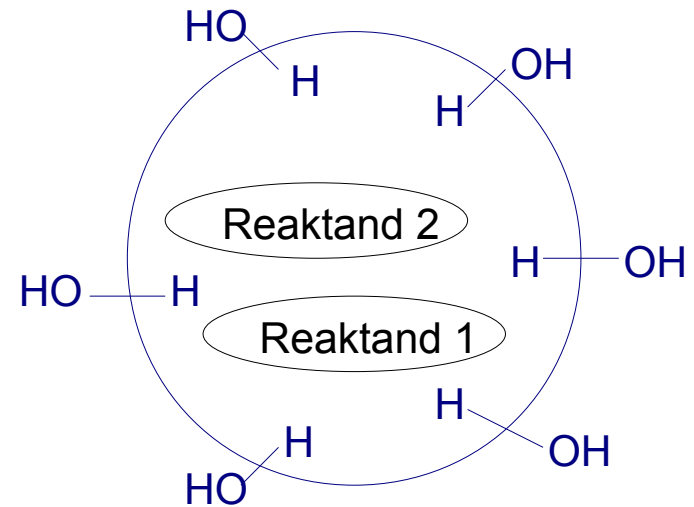
in-water



Löslichkeit 100 % 100 % 0 %

Homogene Reaktionslösung

on-water

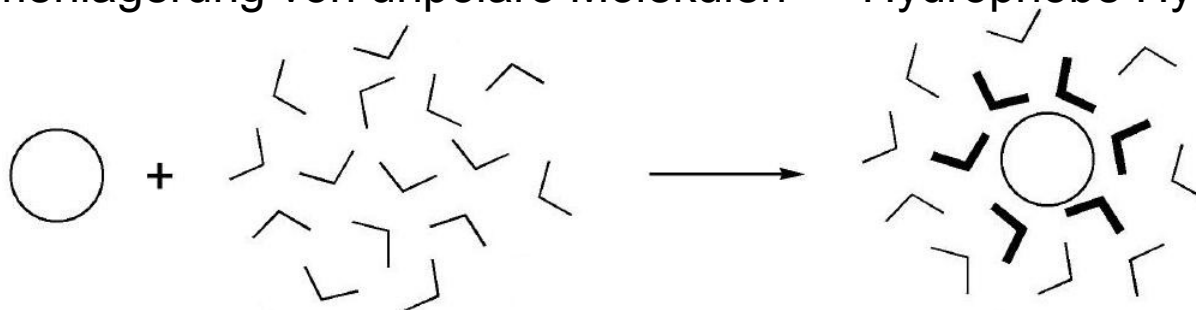


Löslichkeit 0 % 0 % 0 %

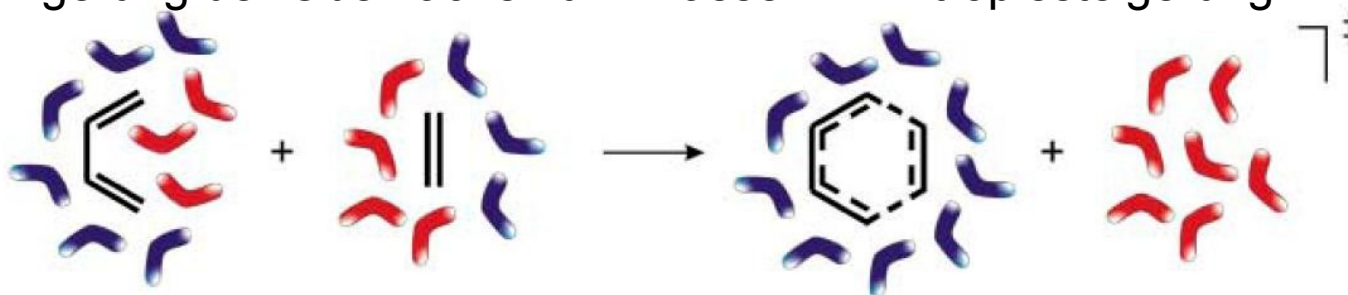
Heterogene Reaktionslösung

a) Hydrophober Effekt

- Abstoßung von kovalenten Molekülen in Wasser
- Zusammenlagerung von unpolare Molekülen → Hydrophobe Hydratation



- Verringerung der Oberfläche zum Wasser → Entropiesteigerung



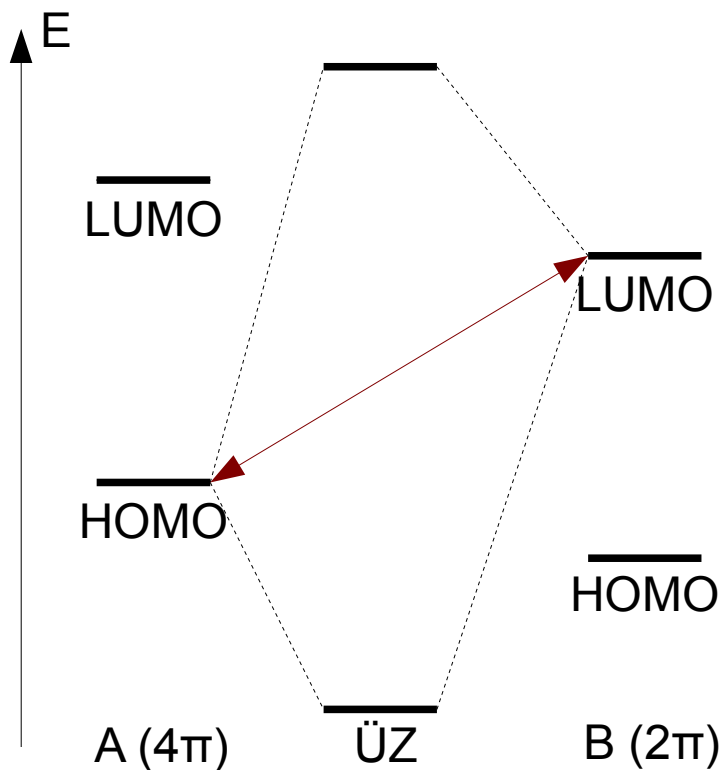
- Je größer der Effekt, desto schneller die Reaktion
- Wichtig auch Aktivierungsvolumen

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

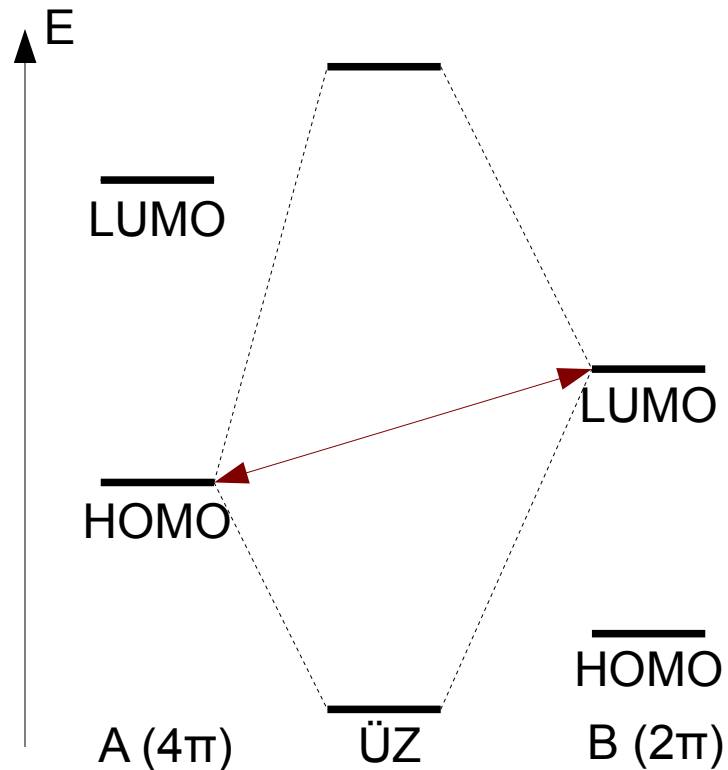
b) Wasserstoffbrücken

- Edukt mit H-Brücken-Akzeptor → Bildung von H-Brücken mit Wasser
- Verringerung der Elektronendichte & Abstoßung zwischen den Orbitalen kleiner → Auswirkung auf Lage der Grenzorbitale
- Energetische Veränderung der HOMO-LUMO-Lücke zwischen den Reaktanden
 - Je kleiner die Lücke, desto schneller die Reaktion

b) Wasserstoffbrücken (Fortsetzung)



Ohne H-Brückenbindung



Mit H-Brückenbindung (von B)

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

c) Polarität

- Wasser: sehr polares Lösungsmittel
- Übergangszustand weniger polar als Grundzustand → langsamere Reaktion
- Übergangszustand polarer als Grundzustand → beschleunigte Reaktion

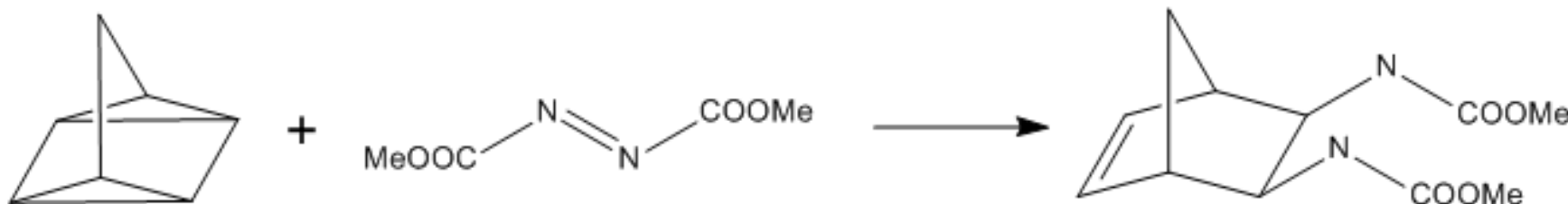
d) Salzeffekte

- prohydrophobische Salze (z.B. LiCl, NaCl)
 - Erhöhung des hydrophobischen Effekts
 - Erhöhung Reaktionsgeschwindigkeit & Selektivität
 - Verstärkung H-Brückenbindung
 - Salting-out-Zusätze

- antihydrophobische Salze (z.B. GnCl , LiClO_4)
 - Verringerung des hydrophobischen Effekts
 - Verringerung Reaktionsgeschwindigkeit & Selektivität
 - Verstärkung H-Brückenbindung
 - Salting-in-Zusätze

a) Marcus-Grenzphasen-Wasserstoffbrückenbindung

- 2005 Sharpless: unlösliche Reaktanden in Wasser, stark gerührt → on-water

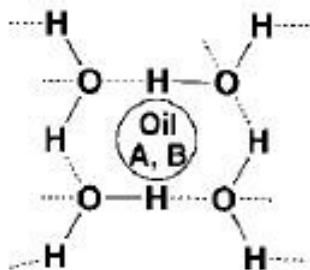


LM	T [°C]	Zeit	Ausbeute (%)
Toluol	80	24 h	74
Ohne LM	23	48 h	85
On H ₂ O	23	10 min	82

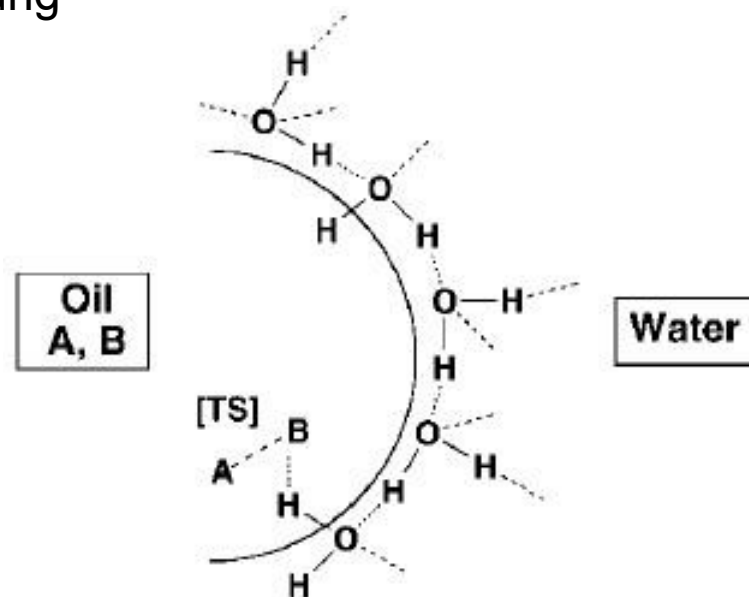
- Bedingungen: Reaktanden in anderer Phase als Wasser, ein Reaktand kann auch Feststoff sein (bei ausreichender Durchmischung)

a) Marcus-Grenzphasen-Wasserstoffbrückenbindung (Fortsetzung)

- 2007 Marcus und Jung: Reaktion an Phasengrenze (vgl. Lewis-Säure-Katalysator) → katalysatorische Wirkung



Aggregation in Wasser

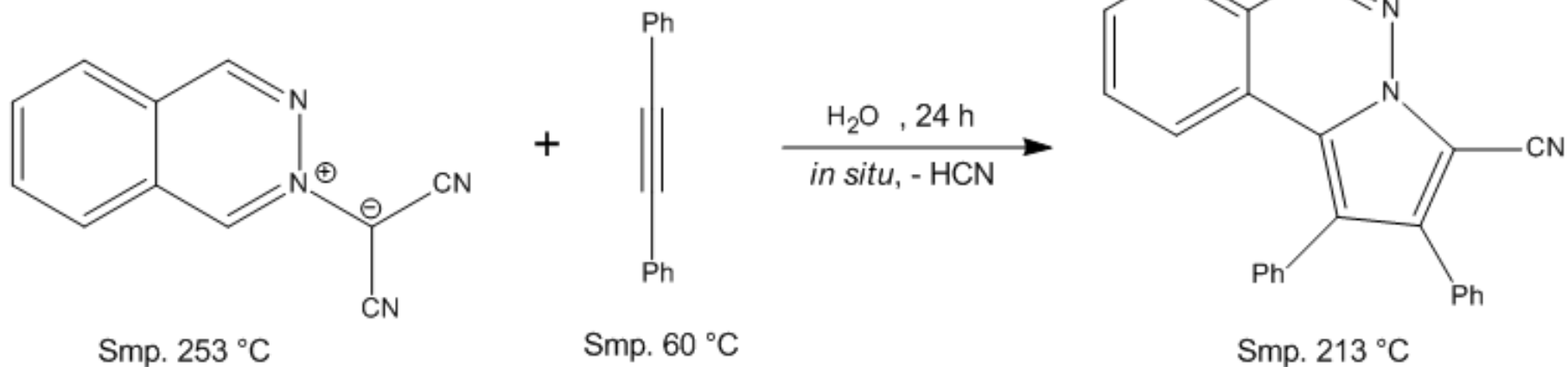


on-water-Katalyse

- 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



LM	T [°C]	Ausbeute (%)
On H ₂ O	20	0
On H ₂ O	81	71

c) Vor- & Nachteile

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

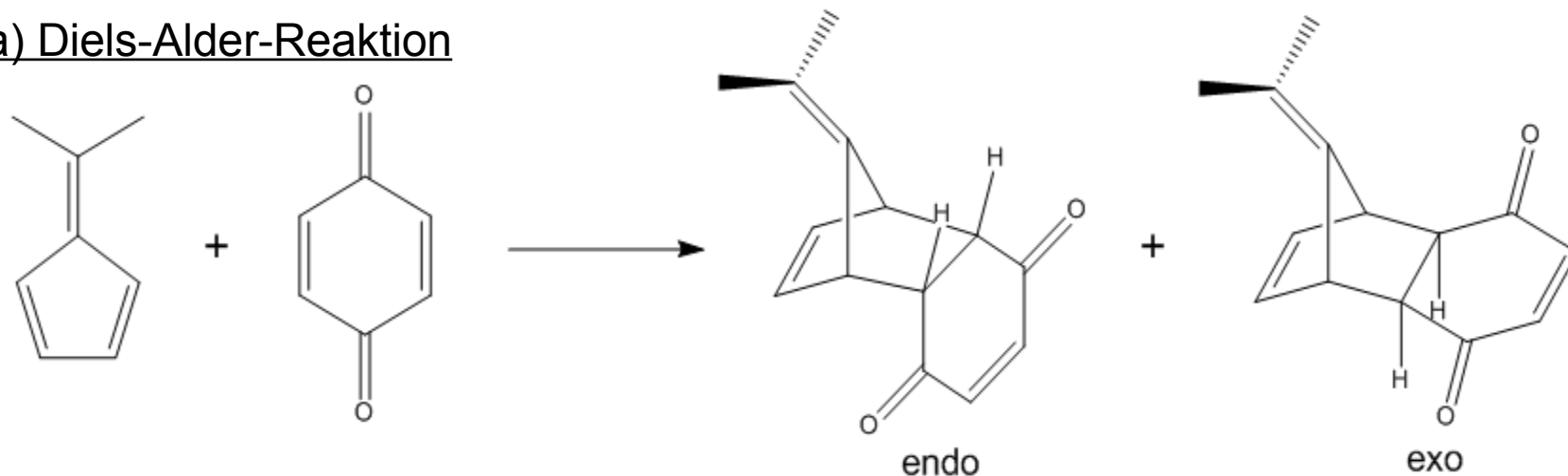
In-water vs. on-water

	A (schwach löslich)	B (schwer löslich)	C (sehr schwer löslich)
Löslichkeit (mol/l)	$\sim 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Wirkende Effekte	<ul style="list-style-type: none">• Hydrophobischer Effekt• Normale H-Brücken• Grenzphasen H-Brücken	<ul style="list-style-type: none">• Hydrophobischer Effekt• Grenzphasen H-Brücken	<ul style="list-style-type: none">• Grenzphasen H-Brücken
Reaktion verläuft	vor allem in-water einige on-water	vor allem on-water einige in-water	on-water



on-water-Limit

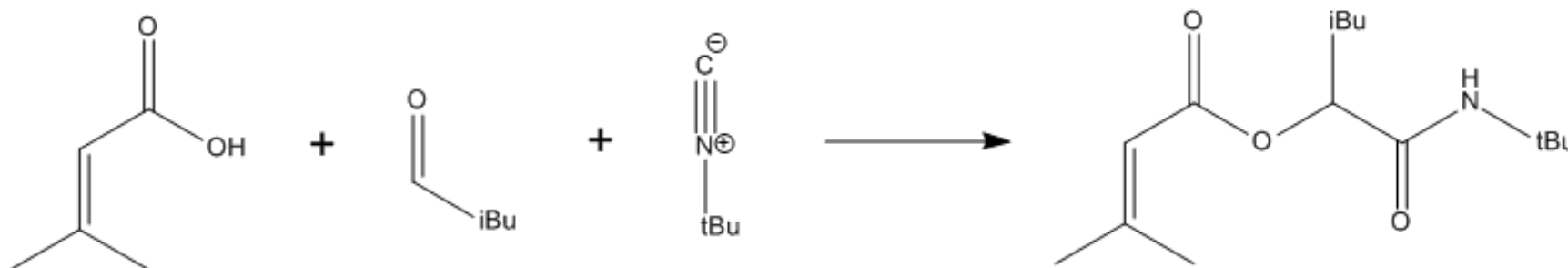
a) Diels-Alder-Reaktion



LM	Konz. [mol/l]	Zeit	Umsatz (%)	endo : exo
Aceton	0,15	14 d	48	45 : 55
MeOH	0,15	10 d	95	44 : 56
H ₂ O	0,15	11 h	100	65 : 35
H ₂ O	0,001	24 h	100	14 : 86
H ₂ O	1,60	8 h	100	88 : 12

b) Multikomponenten-Reaktionen

- Passerini-Reaktion (auch bei Ugi-Reaktion)



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

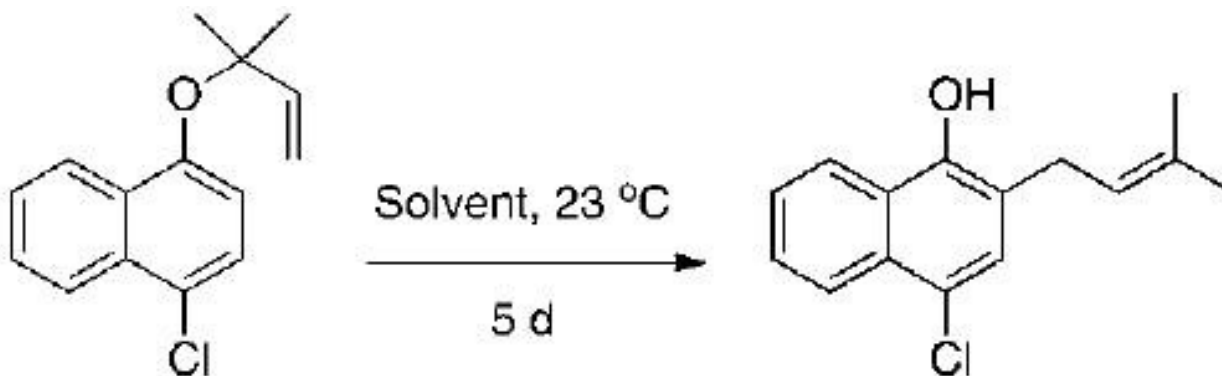
c) Weitere Reaktionen

- Claisen-Umlagerung
- Cycloaddition
- Wittig-Reaktion
- Nukleophile Reaktionen (z.B. Öffnung von Epoxiden)
- Oxidationen
- Reduktionen
- Aldol-Reaktion
- ...

- Wasser als Lösungsmittel: Unterscheidung zwischen in-water und on-water
- Einfluss auf
 - Ausbeute
 - Reaktionszeit
 - Selektivität
- Heterogene Lösung, starkes Rühren
- Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur
- Großes Anwendungsgebiet
- Aktuelles Forschungsgebiet

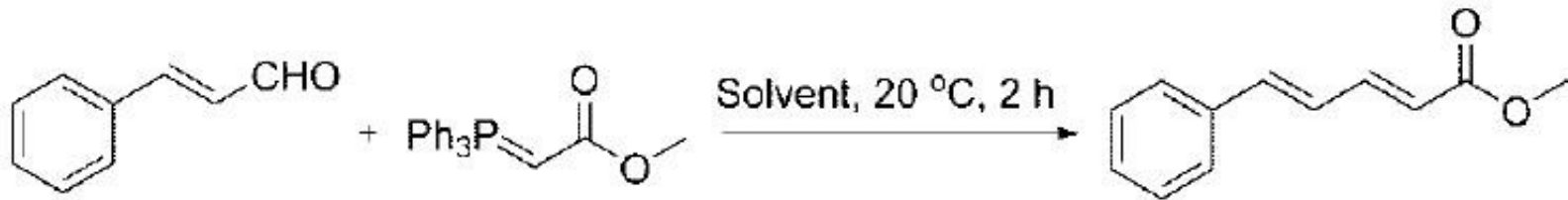
- R. N. Butler, A.G. Coyne, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6302.
- S. Otto, J. B. F. N. Engberts, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1365.
- A. Chanda, V. V. Fokin, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 725.
- S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 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.

Claisen-Umlagerung



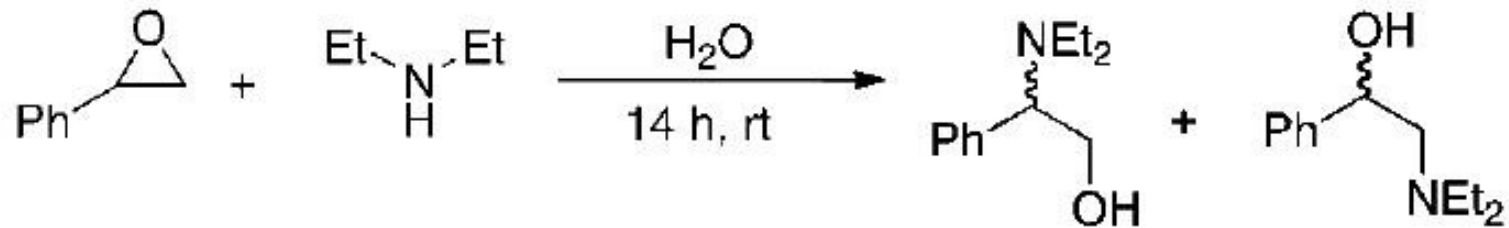
Solvent	Yield (%)
Toluene	16
MeOH	56
Neat	73
H ₂ O	100

Wittig-Reaktion



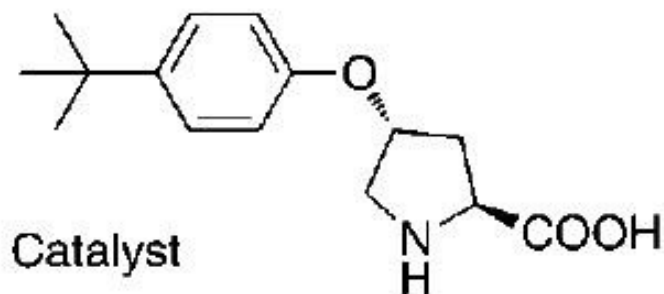
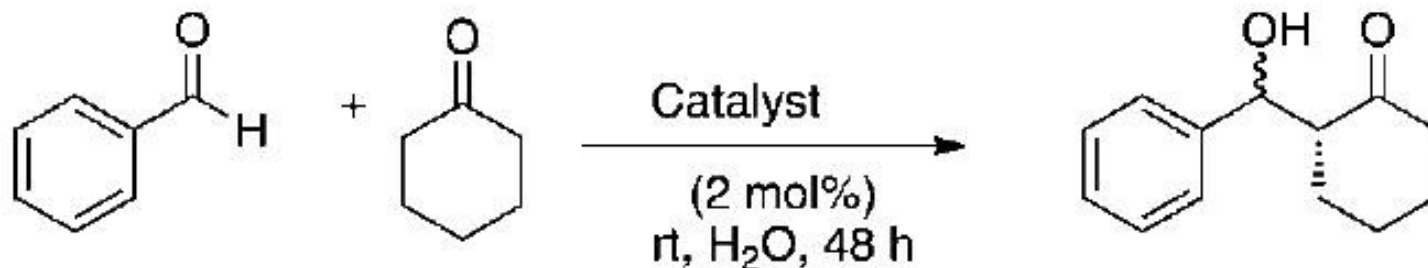
solvent	yield, %	<i>E/Z</i> ratio
methanol	94	67:33
CH ₂ Cl ₂	78	84:16
toluene	59	91:9
CCl ₄	71	91:9
THF	33	92:8
CH ₃ CN	41	90:10
H ₂ O	88	84:16

Nukleophile Reaktion (Öffnung Epoxid)



Solvent	Time (h)	Yield (%)	Ratio 121:122
Toluene	48	-	-
Et_2O	48	-	-
EtOH	24	50	45:55
H_2O	14	92	24:76

Aldol-Reaktion



H ₂ O (mol%)	Yield (%)	<i>anti:syn</i>	ee (%)
0	85	69:31	61
100	84	90:10	91

Mechanismus Passerini-Reaktion

