

Oxidációs számok és sztöchiometria a szerves kémiaiában

Kovács Lajos, Kupihár Zoltán, Bokros Attila
SZTE Orvosi Vegytani Intézet

MKE Vegyészkonferencia

Hajdúszoboszló, 2010 június 30-július 2.

Az előadás felépítése

- Oxidációs szám/állapot/fok... a kémiában általában és a szerves kémiában
 - Sztöchiometria a szerves kémiában
 - Következtetések
-

Fontos vagy sem?

	oxigén/szénhidrogén arány
□ $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	2
□ $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 = 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	5
□ $2 \text{C}_4\text{H}_{10} + 13 \text{O}_2 = 8 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$	6,5

“A szerves kémiában két dologgal nem kell törődni: az egyik az oxidációs szám, a másik pedig a sztöchiometria.” - egy *szerveskémia-professzor*

Az oxidációs számok és a sztöchiometria kapcsolata

- Az oxidációs szám és a reakciók sztöchiometriáján alapuló egyenletrendezés a szervetlen kémiában közismert eljárás, ugyanakkor a szerves kémiában alig használatos.
 - Mindez nem véletlenül alakult így, a sokféle definíció és értelmezés (oxidációs szám, oxidációs állapot, oxidációs fok, átlagos oxidációs szám, spektroszkópiai, számított, egyszerűsített oxidációs szám elektronegativitás alapján, módosított oxidációs szám...) oda vezetett, hogy a szerves kémiában inkább kerülik ezt fogalmat.
-

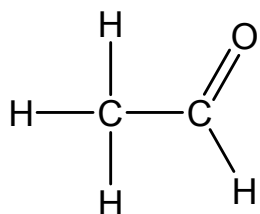
Oxidációs szám, oxidációs állapot, oxidációs fok...oxidációs zűrzavar

- A IUPAC Gold Book OXIDÁCIÓS ÁLLAPOTra a kiszámításának leírását adja, de ami tartalmilag mögötte van az az, hogy az adott atom oxidációs állapotának az a hipotetikus töltés felel meg, amit úgy kapunk, hogy a Lewis-féle szerkezeti képlet alapján a kötőelektronpárokat teljesen az elektronegatívabb atomhoz rendeljük (azonos atomoknál egyenlően osztjuk el). Jelölése *arab számokkal*.
 - OXIDÁCIÓS SZÁM (IUPAC Gold Book): a koordinációs kémiában használatos, definíció szerint a központi atom hipotetikus töltése olyan értelmezéssel, hogy a ligandumok által adott elektronokat a teljesen a ligandumokhoz rendeljük függetlenül az elektronegativitás értékektől. Jelölése *római számokkal*.
 - A tankönyvek általában oxidációs számként a IUPAC által oxidációs állapotnak definiált fogalmat használják, de arab számokkal jelölve.
 - ELTE/BME definíciók (szervetlen kémia): oxidációfok definíciója = IUPAC oxidációs állapot definíciójával, oxidációs szám = egy adott vegyületben található atomok oxidációfokainak átlaga (<http://web.inc.bme.hu/fpf/kemszam/iv/elmelet.htm>)
 - Magyar nyelvű Wikipedia definíciók: éppen a fordítottja az ELTE oxidációs szám-oxidációfok definícióinak (http://hu.wikipedia.org/wiki/Oxidációs_szám)
 - Spektroszkópiai oxidációs szám: spektroszkópiai adatok alapján (Jorgenssen-Wieghardt)
-

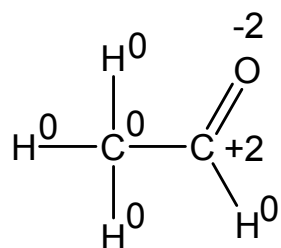
Az oxidációs szám

- **Logikai konstrukció:**
(előjeles) egész számok hozzárendelése az atomokhoz vegyületeikben az elektronegativitás alapján. Egy egyszerűsített szabályrendszer a fizikai-kémiai realitás alapján
 - $EN_H = 2,20$
 - $EN_C = 2,55$
 - $EN_O = 3,44$
 - $EN_N = 3,04$
 - $EN_S = 2,58$
 - $EN_{Se} = 2,55$
 - (Pauling-skála)
 - **Fizikai-kémiai realitás:**
 - Eltérő fizikai (pl. spektroszkópiai) viselkedés
 - Eltérő kémiai reakciók (redoxi és nem redoxi folyamatok)
-

Oxidációfok, oxidációs szám a szerves kémiában



oxidációfok: 2

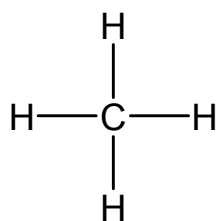


oxidációs szám: +2

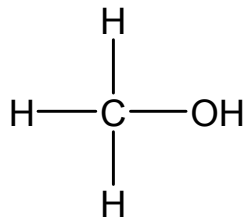
- „...egy vegyület adott szénatomjának **oxidációfoka** oxigénatomhoz fűződő kötéseinek számával azonos”
- „Az oxidációfok számértéke megegyezik a szerves kémiaiában szokásos **oxidációs számmal**, ha a szénatomhoz kapcsolódó szén- és hidrogénatomok oxidációs számát nullának tekintjük.”
- „Éppen ez utóbbi, különleges megkötés miatt a szénvegyületek esetében az **oxidációs számot** nem szoktuk használni.”
- Kajtár M.: Változatok négy elemre. Gondolat Könyvkiadó, Budapest, 1984, 340. o. (reprint: ELTE Eötvös Kiadó Kft., 2009).

oxidációfok (Kajtár M.)

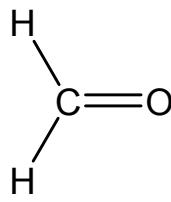
közeliítő oxidációs szám (M. B. Smith, J. March)



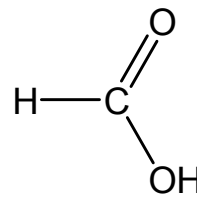
0
-4



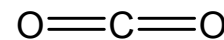
1
-2



2
0

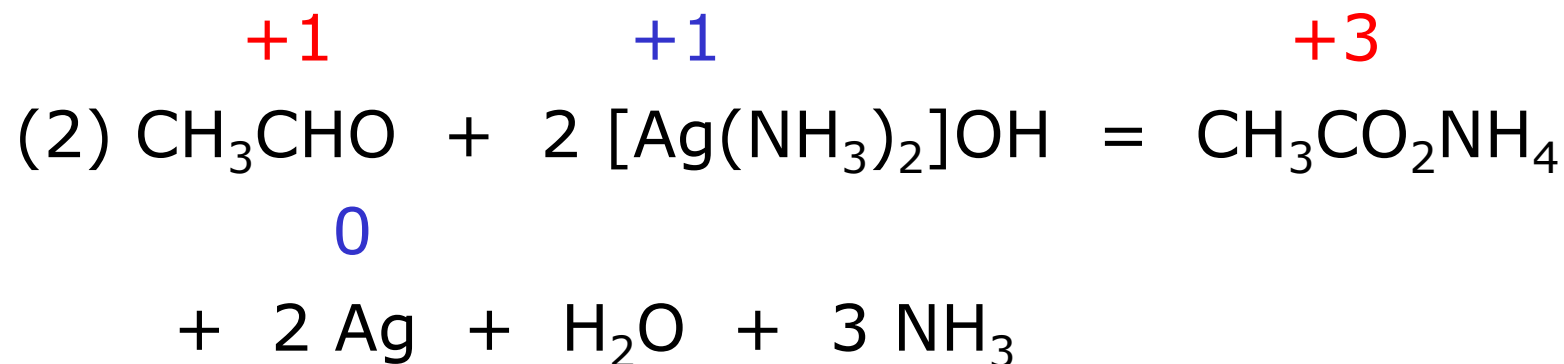
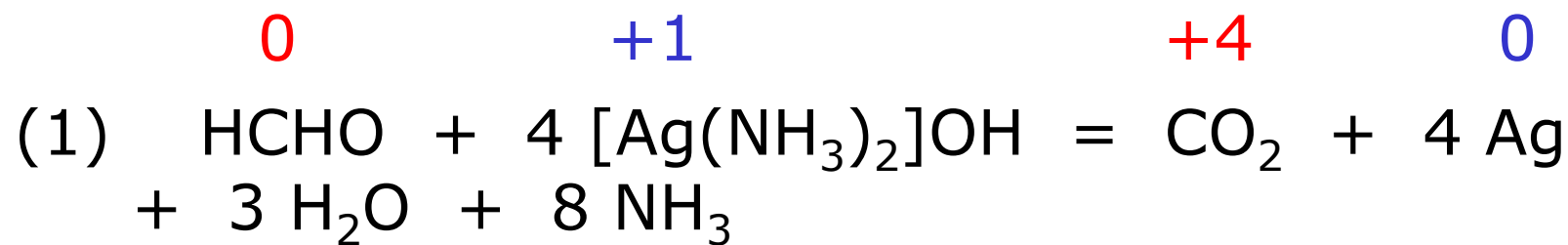


3
+2

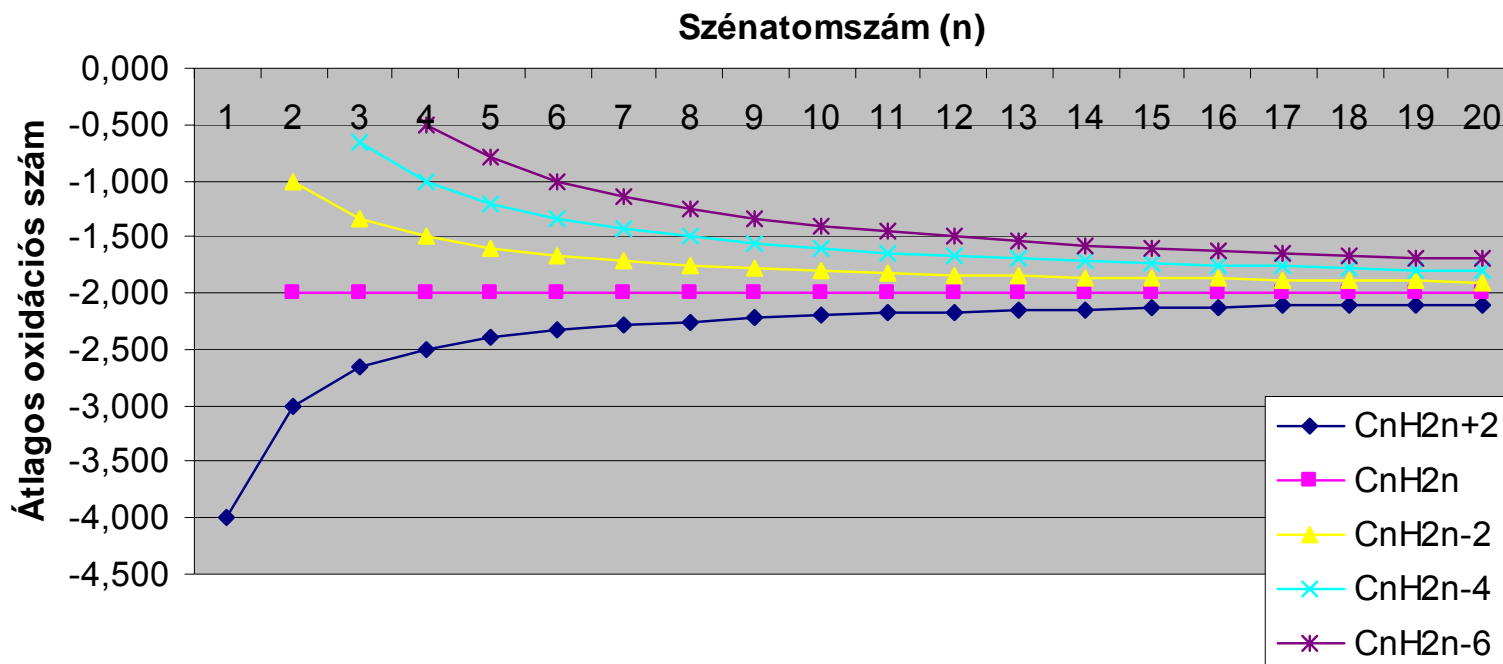


4
+4

A formaldehid és az acetaldehid eltérő viselkedése



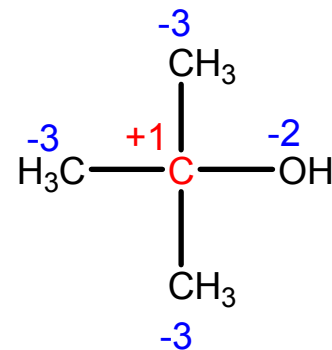
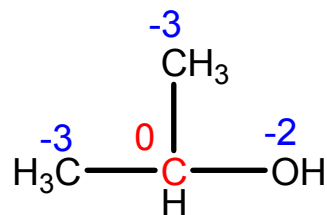
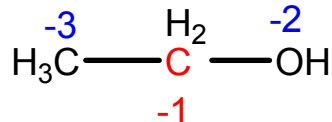
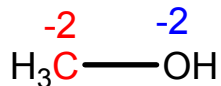
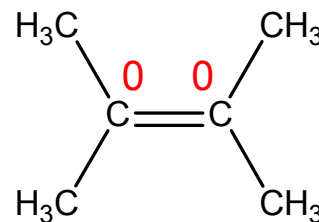
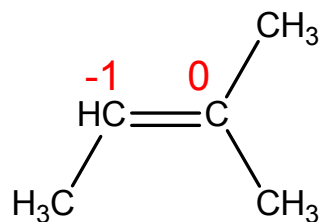
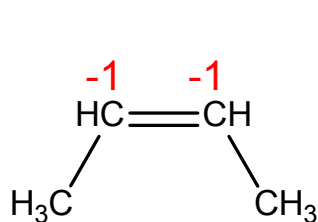
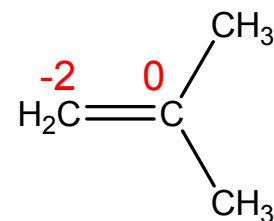
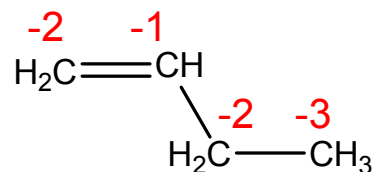
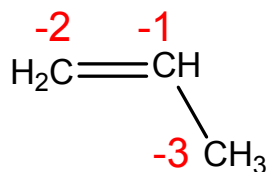
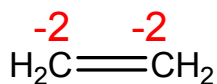
Oxidációs szám a homológ sorokban



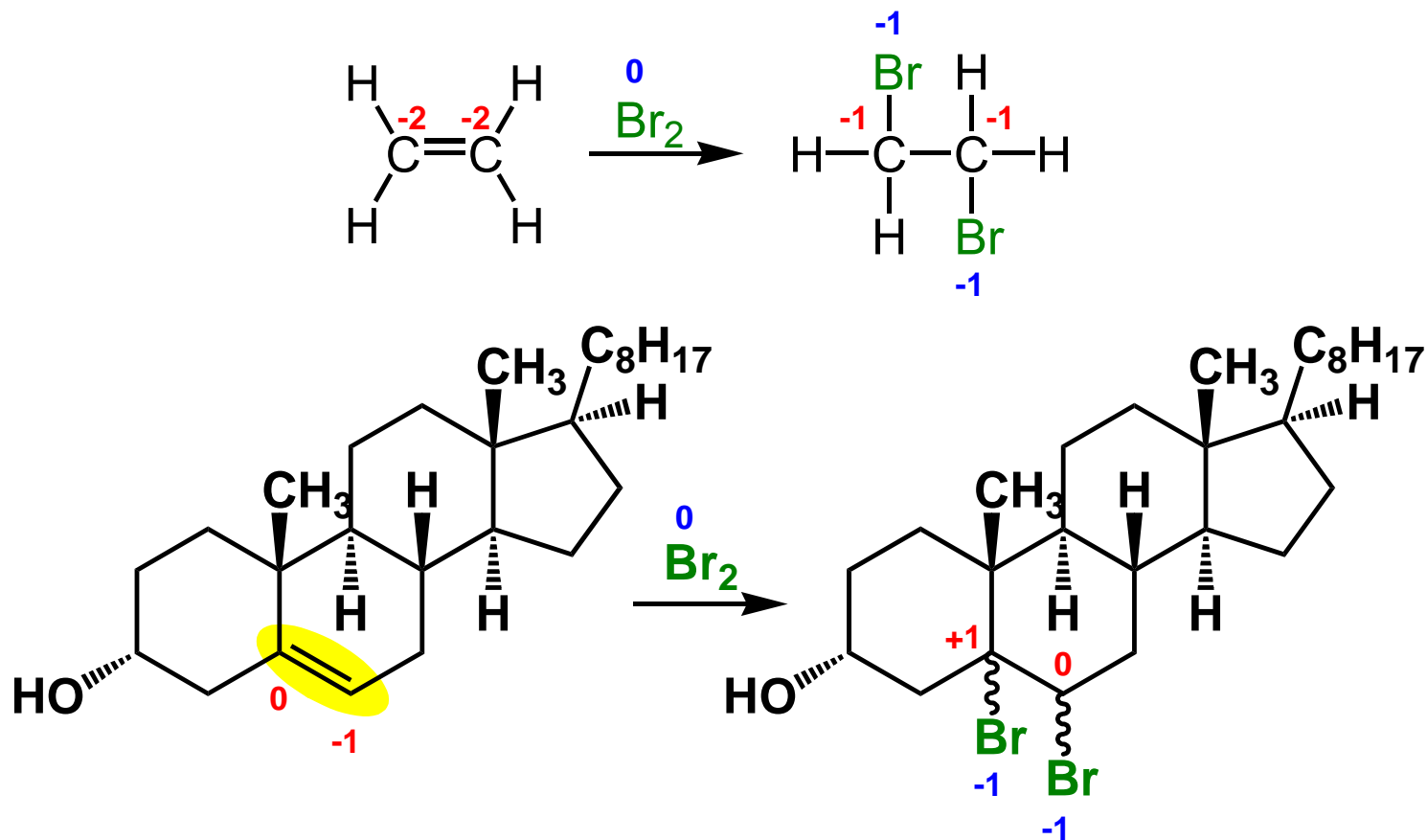
$$\text{MOC} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_{i=1}^n \text{OC}_i}{n}$$

Mean Oxidation Number of Carbon (MOC)
Fenol/anilin/nitrobenzol/monoklórbenzol: -2/3
Hexaklórbenzol: +1

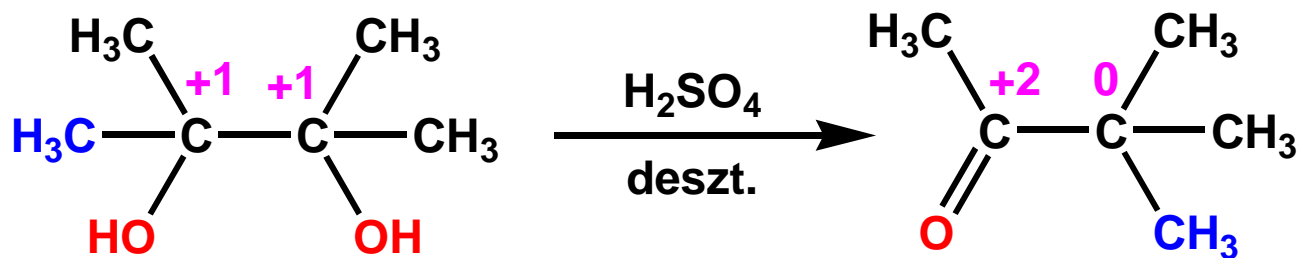
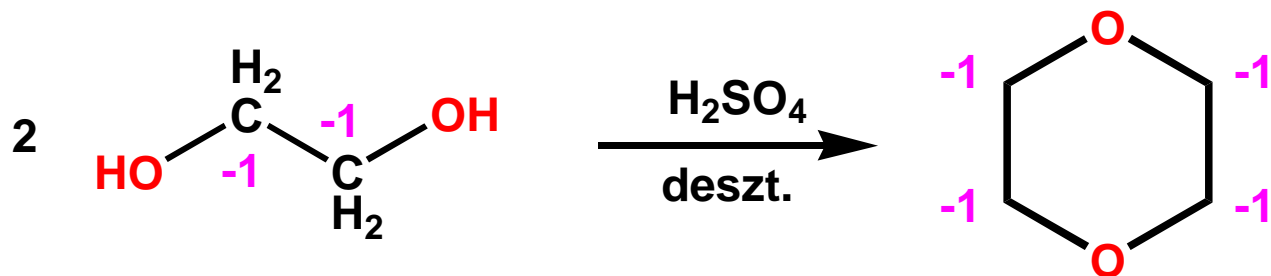
Homológ sor, konstitúciós izomerek és az oxidációs szám



A váz-funkciós csoport dichotómia: előnyök, hátrányok, korlátok 1.

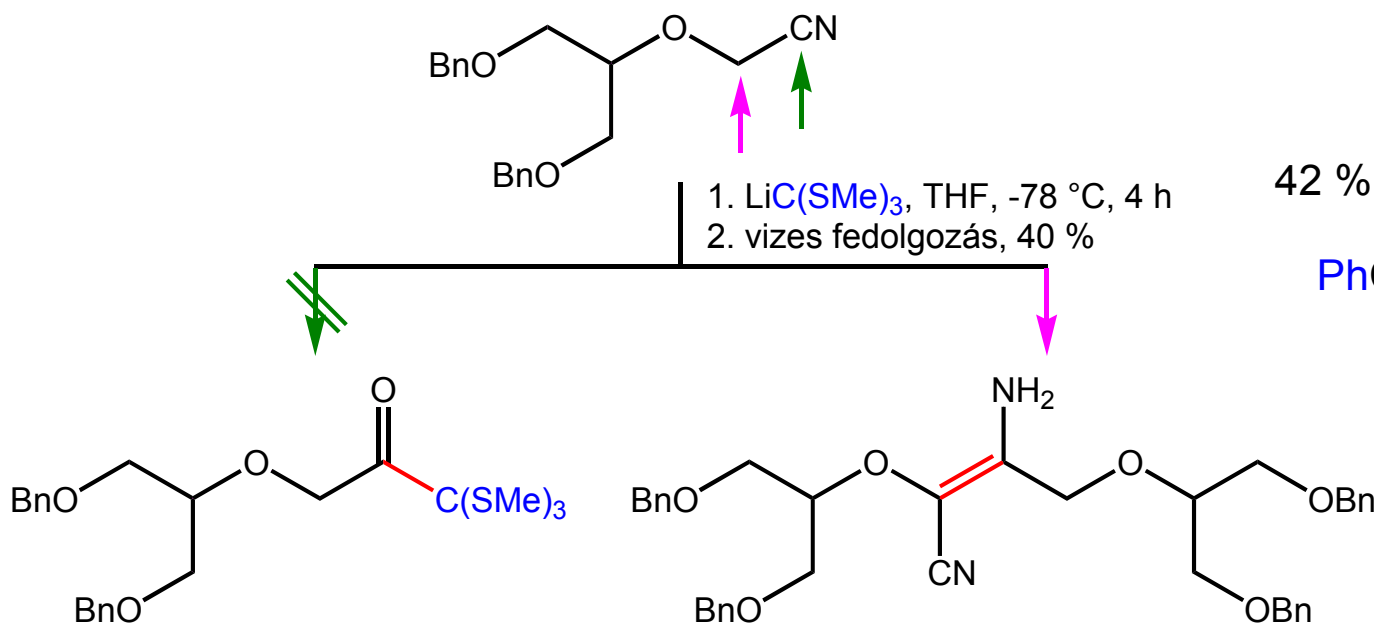


A váz-funkciós csoport dichotómia: előnyök, hátrányok, korlátok 2.

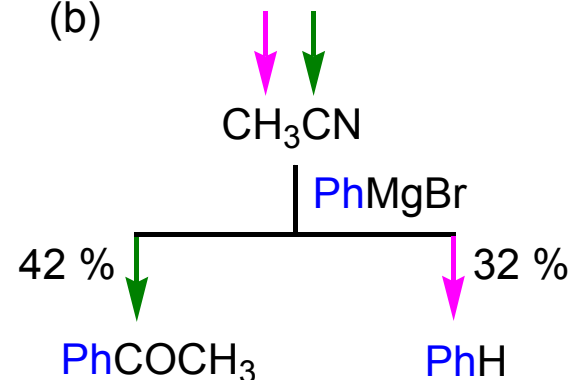


A váz-funkciós csoport dichotómia: előnyök, hátrányok, korlátok 3.

(a)



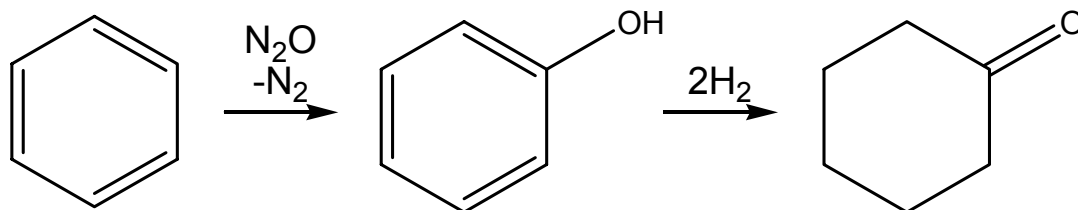
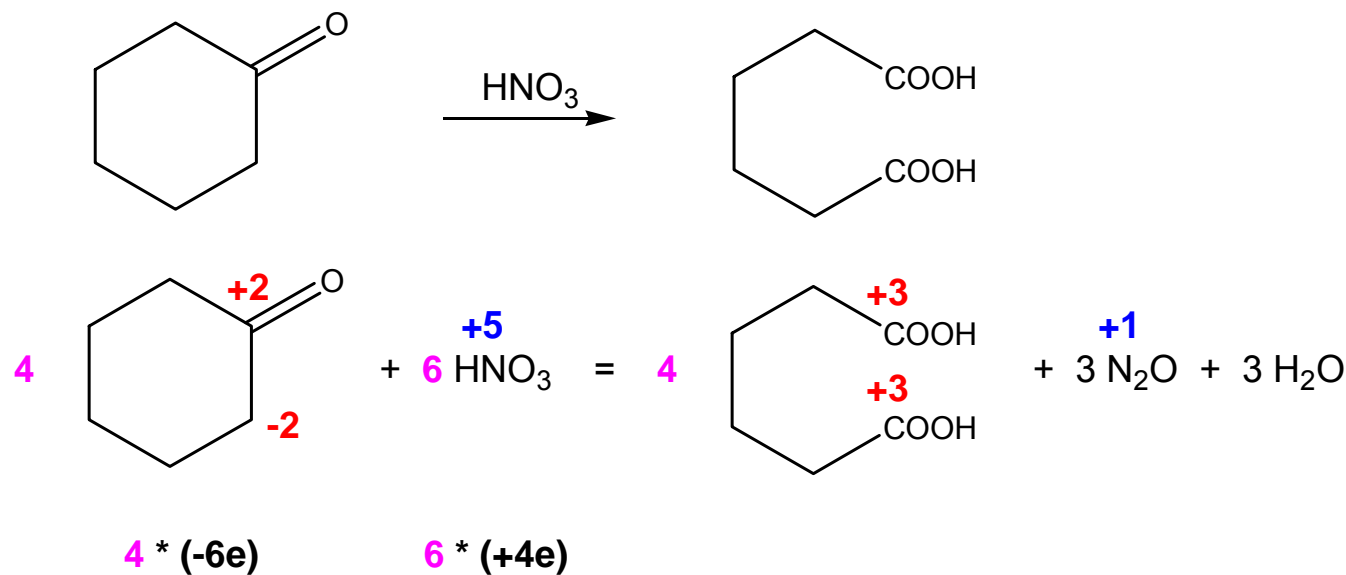
(b)



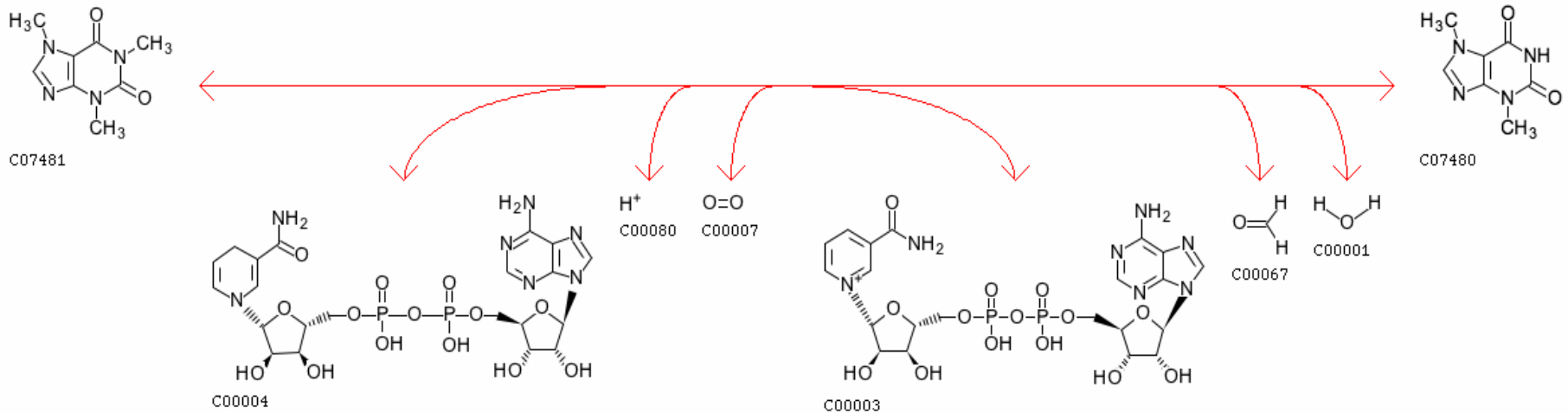
(a) L. Kovács (2000), *Molecules*, **5**, 127-131

(b) R. L. Jones, D. E. Pearson, M. Gordon (1972) *J. Org. Chem.* **37**, 3369-3370

A csonka reakcióegyenletek általános gyakorlata a szerves kémiában



Lehet másképp is: teljes reakcióegyenletek



Koffein ↔ teobromin átalakulás

Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (KEGG) adatbázis

http://www.genome.jp/dbget-bin/www_bget?R07955+R07956

STOECH: I. Ugi (1930-2005) számítógépes programja a csonka reakcióegyenletek kiegészítésére

I. Ugi *et al.* (1993), *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **32**, 201-227.

Sztöchiometriai módszerek

Tóth Zoltán (Debreceni Egyetem)

1.1. Rendezés "ránézésre", próbálgatással

1.2. Egy egyszerű algoritmus: a láncszabály

2.1. Rendezés az oxidációs szám alapján

2.2. Rendezés többszörösen egyenletrendszerrel: az algebrai módszer

3.1. Egy konvenció határain túl: rendezés szokatlan oxidációs számokkal

3.2. Egyenletrendezés számítógéppel

<http://www.kfki.hu/~cheminfo/hun/eloado/egyenlet/egy.htm>

Szoftverek: ChemBuddy, ChemExpert















A sztöchiometria és azon túl: egy klasszikus reakció anyagmérlege


DL-tejsav + izopropanol = izopropil-DL-laktát + víz

- izopropanol fölösleggel, benzolos oldatban kénsavval katalizált folyamat
 - a keletkező vizet azeotrópos desztillációval távolítjuk el
 - közömbösítés után a fölös izopropanolt és a benzolt regeneráljuk
 - *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2*, 365, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943
-









iSUSTAIN – Green Chemistry Index


Bill of Materials In:

	Bill of Materials In	Type of Material	Wt/Batch	Est. % Recycle	% Renew.	Catalyst Mole %	Usage Wt/Wt	Safety	Health	Envir Impact	Regul Status	MatImp	% of Total	
	Lactic acid [2-hydroxy propionic acid]	Raw	212	20	100	0	0,471	100	55	100	100	85	32	
	Isopropanol	Raw	450	80	0	0	0,250	55	80	100	100	78	17	
	Sulfuric Acid	Auxiliary	9,2	0	0	5	0,026	100	35	100	100	78	2	
	Benzene	Solvent	874	98	0	0	0,049	55	0	100	0	0	3	
	Sodium carbonate [soda ash]	Auxiliary	10,5	0	0	0	0,029	100	80	100	100	93	2	
	Isopropanol	Diluent	180	0	0	0	0,500	55	80	100	100	78	34	
	Isopropanol	Solvent	50	0	0	0	0,139	55	80	100	100	78	9	

 Add New

Bill of Materials Out:

	Bill of Materials Out	Type of Material	Wt/Batch	% Diluents	Wt times Severity	Aq.Tox.	Human Tox.	Ultimate Biodeg.	
	Isopropyl lactate	Product	360	50		Low	Low	3,0	
	Azeotrope water	Waste Class 4	24,5		12				
	Sodium sulfate filter solids	Waste Class 3	13,3		26				
	Reactors wash	Waste Class 3	129		258				

 Add New

<https://www.isustain.com/DataInputTemplate.aspx>

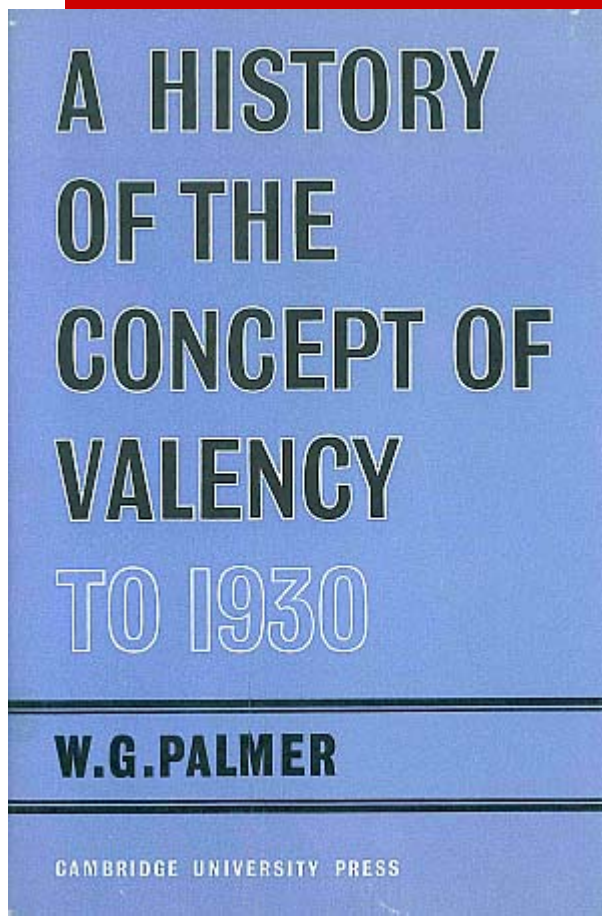
Összefoglalás 1.

- **Hol van jelentősége az oxidációs számoknak a szerves kémiában?**
 - kvantitatív redoxi reakciók, biokémiai redoxi reakciók, ipari alkalmazások: a reagensfelesleg minimalizálása és a fölös reagens ártalmatlanítása;
 - az átalakulások sztöchiometriájának tisztázása az oxidációs számok felhasználásával;
 - redoxi reakciók: redukció, oxidáció, diszproporcionálódások: tautomerizációs reakciók, aldol addíció, Cannizzaro-reakció, vízaddíció, Umpolung-reakciók, kondenzáció-elimináció arányának befolyásolása stb.
 - **Ahol az oxidációs számok alkalmazása a szerves kémiában nehézkes és nem mindig jár gyakorlati haszonnal:**
 - párhuzamos reakciók, melyek súlyozott figyelembevételre gyakorlatilag lehetetlen a sok változó paraméter miatt. Ezért többnyire ilyen esetekben vagy tapasztalati úton célszerű megállapítani az optimális körülményeket, reagensfelesleget stb. vagy csak a fő reakció(ka)t kell figyelembe venni;
 - amennyiben nem kvantitatív a reakció (pl. egyensúly esetén, amit nem tudunk eltolni teljesen a termék irányába).
 - szubsztitúciós reakciók
-

Összefoglalás 2.

- Ne féljünk kimondani, hogy *a homológ sorozatban nem mindegyik anyag ugyanúgy viselkedik*, ettől még nem omlik össze a szerves vegyületek osztályozása
 - A *statikus* váz-funkciós csoport felosztás hasznos, de megvannak a korlátai, inkább *dinamikus* fogalomként tárgyaljuk
 - A csonka reakcióegyenletek olyan egyszerűsítéseket tartalmaznak, amelyek hasznosak lehetnek a lényeg megragadásában, de nem a teljes képet mutatják
 - Az átalakulások sztöchiometriájának tisztázása az oxidációs számok felhasználásával (vagy anélkül) számos esetben nem triviális feladat
-

Kapaszkodók



Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen
in Einzeldarstellungen
Herausgegeben von
G. Briegleb • F. Cramer • H. Hartmann

Chr. Klixbüll Jørgensen

Oxidation Numbers
and Oxidation States



Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1969

- L. Kovács, Z. Kupihár, A. Bokros: Oxidation numbers and stoichiometry in organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, előkészületben
- Kovács L.: Jézus, a tanítványok és az oxidációs számok (pamflet). *Magy. Kém. Lapja*, 2010, **65**, szeptember
- **P-34** Karbonsav-hidrazidok oxidatív átalakítása karbonsavakká

1965, reprint: 2010. július

1969