SCIENCA REVUO de Internacia Scienca Asocio Esperantista BEOGRAD, Jugoslavio	El Vol. 22 n-ro 4 (9o) 15. 9. 1971

ORGANIKAJ FUNKCIOJ

(B.V.Tokarev, Moskvo, Sovetunio) *)

Du ĉefaj apartaĵoj estas karakteraj por organika ĥemio: alta fortikeco de ligilo karbono-karbono, kaj - kiel sekvo - alta stabileco de ĉenoj el atomoj de karbono [1], kaj due, ligitaj kun tiu ĉeno funkciaj kaj nefunkciaj substituantoj; la karbona ĉeno dume servas kiel transdonanto de reciproka influo de tiuj substituantoj. Tamen klasifiko de tiuj substituantoj fakte ne ekzistas. La divido de ili al la funkciaj kaj nefunkciaj grupoj estas kondiĉa [2] kaj servas nur por nomenklaturaj celoj. La alia tendenco estas kontraŭmeto de funkciaj grupoj kaj radikaloj kiel labilaj kaj stabilaj partoj de molekulo [3], [4]. Laŭ Ĵdanov, nefunkciaj substituantoj simple ĉeestas en molekulo, dume la funkciaj partoprenas diversajn turniĝojn, sed samtempe al la nefunkciaj substituantoj estas apartenigataj tiaj reakcikapablaj grupoj kaj atomoj, kiel $-NO_2$, atomoj de halogenoj kaj alkalaj metaloj. Laŭ Napolskij [4], funkcia grupo estas tiu parto de molekulo kiu, en certaj kondiĉoj, partoprenas ĥemian reakcion, kaj radikalo estas tiu kiu en tiu reakcio senpere ne partoprenas. Tia divido ĝenerale forigas de la nocio "funkcia grupo" ĉian difinitecon kaj kontraŭas al la stabiliĝinta tradicio; oni opinias, ekzemple, ke halogenigo de substancoj kun fenola, karbonila aŭ karboksila grupoj okazas ĝuste en radikalo. Ĝenerale divido de molekulo al reakciiva kaj ne partoprenanta reakcion partoj ŝajnas esti necelkonforma: la reakciivo de la samaj grupoj en diversaj kombinaĵoj kaj en diversaj kondiĉoj povas esti tre diversa, kaj eĉ ekzistas nenia objektiva kaj universala kriterio de la reakciivo.

---

*) ul.A. MICKIVIĆA, d.10, kv.6, MOSKVA, K-1

Ni opinias ke la klasifiko de la substituantoj en organikaj kombinaĵoj devas esti bazita sur difinitivaj principe determineblaj kriterioj, kaj ke la ekzistanta praktiko de tia klasifiko devas esti tuŝata en ebla malplia grado. Tiu tradicia praktiko dividas la substituantojn antaŭ ĉio laŭ ilia elementa konsisto - al la enhavantaj nur karbonon kaj hidrogenon, t. e. radikaloj, kaj al enhavantaj heteroatomojn - la funkciaj kaj nefunkciaj grupoj, kiujn ni kunigas sub komuna nomo heterogrupoj aŭ heterosubstituantoj. Por la kriterio de ilia divido al la funkciaj kaj nefunkciaj, ni elektis redoksan karakterizaĵon (5) de heteroatomo, ligita kun la karbona ĉeno, ĉar tiuokaze ni havas la malplejajn deviojn de la tradicia klasifiko. Nome, grupo estas la funkcia, se portanta ĝin ĉena karbonatomo estas ligita kun elektronegativa heteroatomo, t. e. kiu havas relativan valenton R (rig. (5)) negativan aŭ egalan al nulo, kaj grupo estas la nefunkcia, se R estas pozitiva 1/. La terminoj "funkcia" kaj "nefunkcia" estas elektitaj pro tradicio, kaj estas nur kondiĉaj; pli konsekvencaj estas terminoj negativa kaj pozitiva heterogrupoj. Tia divido estas utila ankaŭ en aliaj okazoj. Ekzemple substituantoj, ligitaj kun atoma ringo pere de elektronegativa atomo, sendepende de tio, ĉu ili estas elektrodonantoj (-OH, $-CH_3$) ĉu elektroakceptantoj (halogenoj), direktas elektrofilan substituon al orto- kaj para pozicioj, kaj la substituantoj, ligitaj pere de elektropozitiva atomo - al meta pozicioj.

Laŭ tiu difino, al la nefunkciaj kombinaĵoj estas apartenigataj ĉiuj metalorganikaj substancoj kaj tiuj kun nitro-, nitrozokaj sulfogrupoj, kaj diversaj elementorganikaj kombinaĵoj de fosforo, arseno, boro, silicio k. a.; kaj al la funkciaj - la substancoj kun alkohola, fenola, amina, karbonila kaj karboksila grupoj kaj iliaj derivaĵoj. Ĉar la plej tipa elektronegativa elemento estas oksigeno, ni nomas funkcia grupo tian grupon de atomoj, en kiu atomo, portanta la funkcion, estas ligita kun atomoj de oksigeno kaj hidroksilaj grupoj. Produktoj de substituo en la funkciaj grupoj de atomoj de oksigeno kaj hidroksilaj grupoj per aliaj atomoj kaj atomaj grupoj, kondiĉe ke atomo, portanta la funkcion, formas ligilon kun heteroatomo, havanta ankaŭ elektronegativan karakteron, ni apartenigas al funkciaj derivaĵoj. De tiu vidpunkto, tiajn substituan-

---

1/ Relativa valento estas difinata kiel sumo $R = \Sigma (\delta_A - \delta_B) / |\delta_A - \delta_B|$ laŭ ĉiuj ligiloj de atomo A; δ-efiko ŝargo de la atomo, kaj en rektaj krampoj estas absoluta amplekso. Se $\delta_A = \delta_B$, la koncerna sumato en R egalas nulon.

tojn, kiel nitrogrupo, sulfogrupo k. t. p. oni povas konsideri la nefunkciaj aŭ nekarbonaj funkcioj, en kiuj la funkcion portas heteroatomo.

Kvalifiko de la funkciaj grupoj povas esti farita surbaze de plua divido de ligiloj de la atomo, portanta la funkcion. Ĝia valento povas esti utiligata por ligiloj kun aliaj atomoj de karbono, kun atomoj de hidrogeno, kun elektropozitivaj kaj elektronegativaj heteroatomoj. La kvanton de ligiloj kun atomoj de karbono ni nomas ligeco de la atomo, kaj signas per C; la kvanton de ligiloj kun atomoj de hidrogeno per K_H; la kvanton de ligiloj kun elektronegativaj heteroatomoj, lau Karrer [6] ni nomas atomeco, signata per A, kaj la amplekson, indikantan kvanton de ligiloj kun pozitivaj heteroatomoj, ni nomos malatomeco, kaj signas per M. Estas evidenta ke sumo de tiuj kvar ampleksoj egalas al la valento de karbono, t. e. 4 :

$$C + K_H + A + M = 4 \qquad (1)$$

La funkciojn de karbono ni povas klasifiki laŭ ligeco kaj atomeco de la funkciojn portanta atomo, kiel estas prezentita en Tabelo N° 1. Analogia klasifiko de la nefunkciaj grupoj laŭ la malatomeco praktike estas necelkonforma, ĉar nur en esceptaj okazoj malatomeco de atomo de karbono superas unu. Unu el la kaŭzoj de tio estas la fakto, ke ni konas eĉ ne unu kredindan okazon de obla kovalenta ligilo de atomo de metalo, aŭ elemento ne apartenanta al la dua periodo; en ĉiuj kombinaĵoj oblaj kovalentaj ligiloj estas formataj nur de atomoj de nemetaloj de la dua periodo - boro, karbono, azoto kaj oksigeno. Evidente la solaj kombinajoj, en kiuj malatomeco de karbono superas unu, estas nitrolaj acidoj $RC(NO_2)=NOH$ kaj pseŭdonitroloj, t. e. $R_2C(NO_2)NO$.

Pliigante la atomecon, ni simple samtempe pliigas gradon de oksidiĝo de atomo de karbono, portanta la funkcion; ŝanĝante ligecon de la sama atomo ni ricevas variaĵojn de la sama funkcio. Se $K_H > o$, la grupo povas esti oksidigata facile, kaj sen ŝanĝo de strukturo de karbona ĉeno, en funkcion de pli alta atomeco. Laŭ ekzistanta terminaro, la atomoj de karbono, kies ligeco estas C=1, estas nomataj la primaraj, se C=2 - la sekundaraj k. t. p. Estas neuzata nur speciala nomo por atomo de la nula ligeco. Por diversligaj atomoj de C, N, O k. a. ni proponas terminojn - nuloliga, unuliga, duliga, triliga kaj kvarliga.

La kombinaĵoj kun nuloliga atomo de karbono havas apartan situon inter organikaj kombinaĵoj; en la tabelo ili estas notitaj en apartan kolonon. Ĉiuj

ili estas la solaj reprezentantoj de apartaj grupoj de funkciaj kombinaĵoj Ekzemple, metanolo estas la sola reprezentanto de nuloligaj alkoholoj. Distinge de la unuligaj, ĝi ne kapablas elimini akvon kun formiĝo de olefino, elstaras ankaŭ per siaj pli acidaj ecoj. Same metanolo estas la sola reprezentanto de aparta grupo de karbonilaj kombinaĵoj; kun aldehidoj ĝin kunigas nur facila oksidiĝebleco (en ambaŭ okazoj $K_H > o$); laŭ tipoj de reakcioj de kondensado, laŭ strukturo de produktoj de reakcioj kun amoniako kaj laŭ aliaj ecoj,

Tabelo N° 1

FUNKCIOJ DE ATOMO DE KARBONO

Funkcio			Ligeco de atomo de karbono				
Atomeco A	Nomo	Strukturo	o	1	2	3	4
o	-	-C-	CH_4	R-CH_3	R-CH_2-R	R R-CH-R	R R-C-R R
1	Alkohola (fenola)	-C-OH	CH_3OH	R-CH_2OH	R-CH-R OH	R R-C-R OH	-
2	Karbonila	>C=O	CH_2O	R-CHO	R-CO-R	-	-
3	Karboksila	-COOH	HCOOH	R-COOH	-	-	-
4	Dioksida	O=C=O	CO_2 (H_2CO_3)				

aldehidoj staras pli proksime al ketonoj, ol al metanolo. Same apartan situacion inter karbonaj acidoj havas la formiata, kiu elstaras ne nur per sia facila oksidiĝebleco, sed ankaŭ per tio, ke ĝi oksidiĝas sen ŝanĝo de sia karbona ĉeno. La aparta karaktero de formiata acido estas videbla ankaŭ el tio ke ĝi donas nek kloranhidridon, nek anhidridon, tute specifan karakteron havas ankaŭ ĝia nitrilo-cianida acido. La solaj substancoj, enhavantaj kvaratoman funkcion, por kiu ni proponas nomon "dioksida", estas karbonata acido kaj dioksido de karbono. Ni opinias la lastan kiel ĉefan substancon pro ĝia plia stabileco; regulo pri nestabileco de du hidroksilaj grupoj ĉe unu karbona

atomo efikas ankaŭ ĉi tie. Tiu kombinaĵo de unu flanko estas tipa neorganika substanco, kaj de la dua - tute regule enirante en la ĝeneralan sistemon de organikaj funkcioj, estas sur rando inter ambaŭ sciencoj - ĥemio organika kaj la neorganika.

Laŭ la donitaj supre difinoj, aminogrupo estas ne la memstara funkcio, sed, kune kun eteroj kaj esteroj, la derivaĵo de la alkohola aŭ fenola. Male, bisulfitaj kombinaĵoj de aldehidoj kaj ketonoj ne estas la funkciaj derivaĵoj de la lastaj, ĉar atomo de karbono en tiu okazo kunligiĝas kun atomo de sulfuro, kies relativa valento estas ĉi tie +6. Fakte dum formiĝo de bisulfura kombinaĵo (analogie al formiĝo de cianhidrino), ni anstataŭ karbonila grupo enigas du novajn heterogrupojn - la alkoholan kaj la sulfoksilan; kaj facileco de reciprokaj turniĝoj ne povas servi kiel bazo por difino de la nocio "funkciaj derivaĵoj".

Al la derivaĵoj de alkoholoj evidente apartenas ankaŭ plimulto de monohalogensubstituitaj alkanoj. Ni montris [5], ke en CH_3F relativa valento de fluoro estas negativa, sed en aliaj monohalogenmetanoj tiu de halogeno estas pozitiva, kaj tial tiuj kombinaĵoj estu alkalkulataj al la elementorganikaj. La karaktero de halogeno en aliaj kombinaĵoj postulas apartan pristudon, sed ekzistas indikoj, ke kun malpliigo de kvanto de ligiloj C-H δ_C kreskas, kio kondukas de malpliiĝo de R_{Hal} de soleca halogeno. Tial, se C estas ligeco de atomo de karbono, portanta halogenon, ampleksoj R_{Hal} ŝajnas obei leĝecon, eksplikitan en Tabelo N° 2 (la ampleksoj de R_{Br} kaj R_J, se C > o, estas supozataj):

Tabelo N° 2

RELATIVA VALENTO DE HALOGENO

Halogeno	C			
	o	1	2	3
Fluoro	-1	-1	-1	-1
Kloro	+1	-1	-1	-1
Bromo	+1	+1	-1	-1
Jodo	+1	+1	+1	-1

Tamen, ĉeesto de elektronakceptivaj substituantoj povas ŝanĝi tiun bildon, pliigante diferencon $\delta_C - \delta_{Hal}$, kaj sekve, ankaŭ ŝanĝante R_{Hal} direkte al la

negativa amplekso. Du halogenoj ĉe unu atomo de karbono plej verŝajne havas negativan R, kaj sekve ĉiuj tiaj kombinaĵoj (krom CH_2J_2, rig. [5]) devas esti konsiderataj kiel derivaĵoj de karbonila funkcio. Des pli tio devas esti vera por trihalogensubstituitoj de tipo $CHHal_3$ aŭ $RCHal_3$, kiuj (eble krom CHJ_3, rig. [5]), estas derivaĵoj de karbonaj acidoj.

Literaturo:

(1) E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957, p. 4o.

(2) А.П. Терентьев, А.Н. Кост, А.М. Цукерман, В.М. Потапов, Номенклатура органических соединений, Изд. АН, М. 1955, стр. 21.

(3) Ю.А. Жданов, Очерки методологии органической химии, изд. "Высшая школа", М. 1960, стр. 218.

(4) С.А. Напольский, Ученые записки Кировского государственного педагогического института, вып. 14, 1958. стр. 21.

(5) B. V. Tokarev, Scienca Revuo, 19, p. 141 (1968, No 3/4).

(6) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, Stutgart, 1959.

(7) G. Del Re, J. Chem. Soc., 1958, 4o31