

# ATOMISMO E CHIMICA ORGANICA

---

*Sintesi degli eteri di Williamson e il concetto di Gruppo Funzionale*

*Convegno Divisione Didattica – SCI*

*Antonio Testoni*

---

*Bologna, 2-3 Dicembre 2019*

# Atomismo e Chimica Organica

---

*“Nella sua celebre biografia del suo famoso mentore (J. Liebig), A.W. Hofmann scrisse (1888): «La generazione attuale di chimici non ha la benché minima idea delle difficoltà che si dovette affrontare per l’analisi dei composti organici, prima dell’invenzione dell’apparato di Liebig». Dato che l’analisi chimica è il necessario **punto di partenza** per costruire la scienza chimica, non deve sorprendere il fatto che molti facciano risalire la nascita della chimica organica con questo evento”.*

A.J. Roche, *Organic Analysis in comparative Perspective: Liebig, Dumas, Berzelius, 1811-1837*, in F. Holmes, T. Levere, *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, MIT press, 2000

# Atomismo e Chimica Organica

---

*“Finché è stato molto difficile di fare l'**analisi** delle sostanze organiche e quindi incerta la determinazione delle quantità elementari che le compongono, la classificazione di queste sostanze e lo studio del loro modo di composizione non avevano una **base scientifica**. È così che nei libri di Chimica pubblicati si trovano ancora riunite in un gruppo le varie sostanze coloranti, in un altro quelle che intervengono in una qualche funzione della vita ...”*

*J.Liebig, Libro elementare di chimica - Introduzione allo studio della chimica, 1842*

## Atomismo e Chimica Organica

---



By 1912 *Fritz Pregl* was able, by using his own methods of quantitative micro-analysis, to make measurements of *carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur, and halogen*, using only 5-13 mg of starting materials with results as accurate as those obtained by macro-analysis. Later he perfected his techniques so that as little as *3-5 mg* were adequate.

The greatest and most unexpected honour was the award of the Nobel Prize for Chemistry by the Swedish Academy of Sciences in *1923*. O.Hammarsten, the Chairman of the Nobel Committee at the time, pointed out that it was *not for a discovery, but for modifying and improving existing methods* that Pregl was awarded the prize.

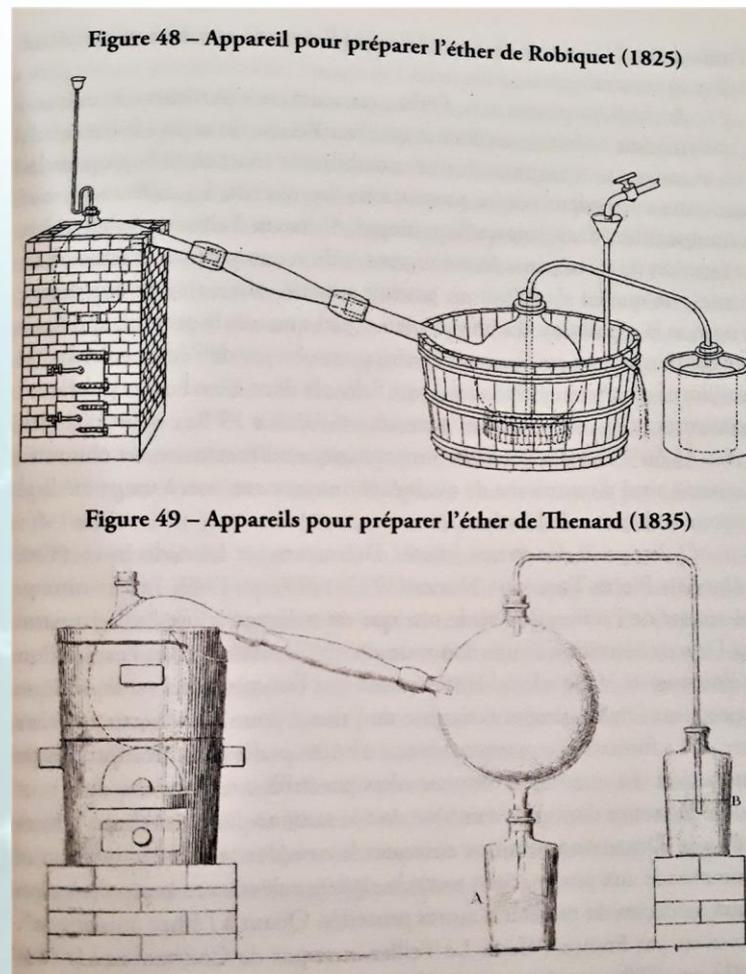
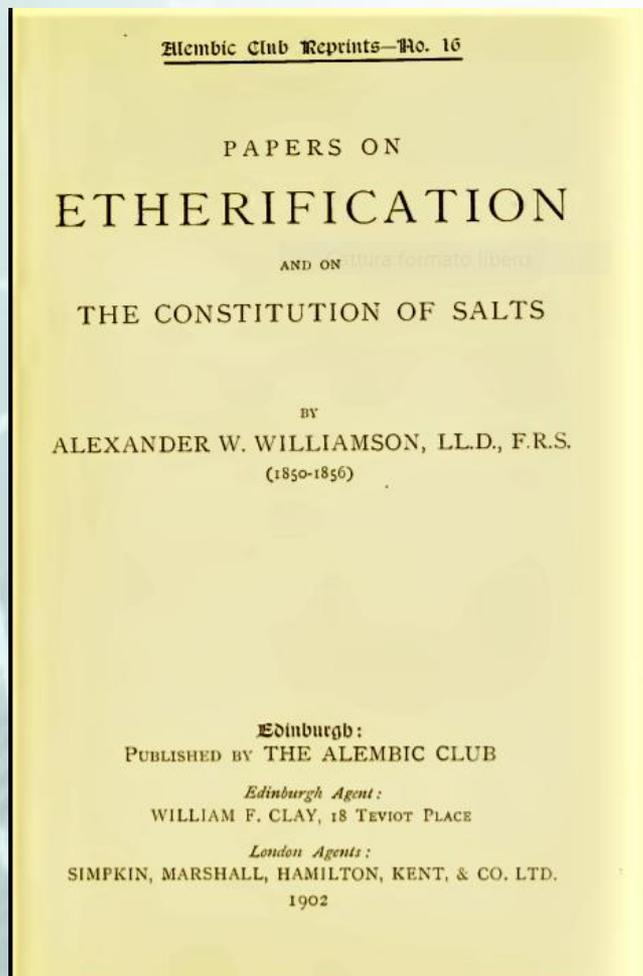
# Atomismo e Chimica Organica

---

Il termine **“gruppo funzionale”** fa la sua prima apparizione negli scritti di vari chimici organici francesi negli anni 40 del 1800, in relazione al riconoscimento del fatto che i composti organici possono essere classificati in **classi** come acidi, alcoli, ammine, ecc. in base al loro comportamento chimico. Charles Gerhardt, nel suo Précis de Chimie Organique del **1841** scrive: *“In questa sezione esamineremo i principali gruppi di composti organici classificati secondo le loro **«funzioni chimiche»**... Rivedremo in successione: 1. i sali (acidi); 2. le anidridi; 3. gli amidi; 4. gli alcaloidi; 5. gli alcoli; 6. gli eteri; 7. gli acetoni; 8. gli idrocarburi; 9. i gliceridi.”*

Una volta accertato dai chimici che questo comportamento comune a una classe era associato alla presenza di caratteristici **gruppi atomici** all'interno delle molecole appartenenti a quella classe, fu naturale fare riferimento a questi raggruppamenti comuni come **“gruppi funzionali”**.

# Williamson e la sintesi dell'etere etilico



## Williamson e la sintesi dell'etere etilico

---

*“Quando l'acido solforico viene messo in contatto con l'alcol in determinate circostanze, viene effettuata una nuova disposizione negli elementi dell'alcool, che si dividono in due gruppi, formando etere e acqua. Ora è ben noto che il processo attraverso il quale viene effettuato questo cambiamento può essere rappresentato in due modi, la cui differenza consiste nel selezionare rispettivamente come punto di partenza una diversa visione della costituzione dell'alcol.”*

A. Williamson, *Theory of Aetherification*, Philosophical Magazine 37, 350-356, 1850

## Williamson e la sintesi dell'etere etilico

---



1. l'ipotesi di **Liebig** condivisa dalla maggioranza dei chimici:



2. l'ipotesi di **Gerhardt**:



## Williamson e la sintesi dell'etere etilico

---

*“Il mio scopo era di ottenere nuovi alcoli sostituendo un idrogeno di un alcol noto con un radicale alchilico ... Iniziai con l'alcol comune che, dopo accurata purificazione, fu saturato col potassio e, a reazione terminata, venne miscelato con una porzione di ioduro di etile equivalente al potassio usato. Con l'applicazione di un calore moderato si formò prontamente dello ioduro di potassio, e la desiderata sostituzione si verificò, ma, con mio stupore, il composto così formato non aveva nessuna delle proprietà dell'alcol, non era niente altro che comune etere”*

A. Williamson, *Theory of Aetherification*, Philosophical Magazine 37, 350-356, (1850)

## Williamson e la sintesi dell'etere etilico

---

- ❖ Williamson pensava di ricavare un alcol superiore dalla combinazione dello ioduro di etile e dell'etilato di potassio. Williamson pensava che l'atomo di ossigeno di  $C_2H_6O$  fosse, in ciascuna molecola di alcol, collegato al radicale  $C_2H_6$ ; riteneva conseguentemente che, se fosse stato possibile sostituire con quella serie di reazioni un idrogeno del radicale  $C_2H_6$  con un altro radicale  $C_2H_5$ , si sarebbe ottenuto un radicale più grande  $C_4H_{10}$  ( $C_2H_5C_2H_5$ ) collegato all'atomo di ossigeno, si sarebbe prodotta una sostanza strutturalmente simile all'alcol etilico, che avrebbe dovuto essere un alcol superiore essendo caratterizzata da un radicale più grande.

# La sintesi dell'etere etilico secondo Williamson

---

❖ *alcol etilico + potassio → etilato di potassio + idrogeno*

Questa reazione era nota da tempo e si sapeva, senza essere in grado di spiegare il motivo, che soltanto 1/6 dell'idrogeno dell'alcol era sostituito.

formula minima dell'etilato di potassio =  $C_2H_5KO$

❖ *alcol etilico + acido iodidrico → ioduro di etile + acqua*

formula minima dello ioduro di etile =  $C_2H_5I$

❖ *etilato di potassio + ioduro di etile → etere + ioduro di potassio*

formula minima dell'etere etilico =  $C_4H_{10}O$

## Williamson e la sintesi dell'etere etilico

---

*“Questo risultato mi è sembrato subito incompatibile con la formula più alta dell'alcol...”*

ipotesi di **Liebig**:  $C_4H_{12}O_2$  ( $C_4H_{10}O \cdot H_2O$ )  $\rightarrow$   $C_4H_{10}O$  +  $H_2O$

ipotesi di **Gerhardt**:  $C_2H_6O$  +  $C_2H_6O$   $\rightarrow$   $C_4H_{10}O$  +  $H_2O$

## Williamson e la sintesi dell'etere etilico

---

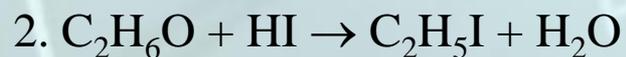
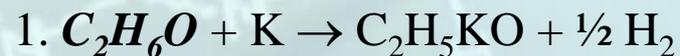
*“L’alternativa è evidente; per aver ottenuto l’etere sostituendo  $C_2H_5$  con  $H$  dell’alcol, la composizione dei due corpi è rappresentata esprimendo quel fatto con la formula dell’alcol  $C_2H_5O$  e con la formula dell’etilato di potassio  $C_2H_5KO$ ”*

*(Williamson)*

# Williamson conferma l'ipotesi di Gerhardt

---

Le formule dell'alcol etilico e dell'etere etilico di *Gerhardt* risultavano fra loro in accordo:



## La sintesi dell'etere etilico secondo Williamson

---

*“Questa formazione di etere potrebbe tuttavia essere spiegata secondo un'altra teoria, supponendo che il composto di potassio contenga etere e potassa, che si separano durante l'azione dello ioduro di etile; così che metà dell'etere ottenuto sarebbe stata contenuta in quel composto, e l'altra metà formata dalla doppia decomposizione tra potassa e ioduro di etile:*



*Sebbene l'insufficienza di questa spiegazione diventi evidente con una piccola riflessione, ho escogitato un metodo ulteriore e più tangibile per arrivare a una conclusione.”*

*(A. Williamson)*

## La sintesi dell'etere etilico secondo Williamson

---



## La sintesi dell'etere etilico secondo Williamson

---

*“Consisteva nell'agire sul composto di potassio mediante ioduro di metile, nel qual caso avrei dovuto, se quel composto fosse etere e potassa, ottenere una miscela di etere e ossido di metile; mentre in caso contrario dovrei ottenere un corpo di composizione  $C^3 H^8 O$  (etere etil - metilico). Ora ho ottenuto questa sostanza e né etere, né ossido di metile.”*

*(A. Williamson)*

## La sintesi dell'etere metil etilico secondo Williamson

---

*“La descrizione completa di questa straordinaria sostanza e delle sue scomposizioni costituirà l'oggetto di un futuro documento. Ora dirò semplicemente che il suo punto di ebollizione è leggermente superiore ai 10°C; possiede un odore molto particolare, nettamente diverso da quello dell'etere comune e, come questa sostanza, è solo leggermente solubile in acqua. Non viene attaccato dai metalli alcalini a temperatura ambiente.”*

*(A. Williamson)*

## L'ipotesi di Williamson

---

Williamson, ottenendo inaspettatamente l'etere etilico, pensò che l'etere non potesse essere costituito da un radicale  $C_4H_{10}$  collegato ad un atomo di ossigeno. Sapendo che un solo atomo di H su sei veniva sostituito dal K, formulò una *nuova ipotesi sulla struttura dell'alcol*; ipotizzò che ciascuna molecola di alcol fosse costituita da un radicale  $C_2H_5$  collegato ad un atomo di ossigeno a sua volta collegato ad un atomo di idrogeno:



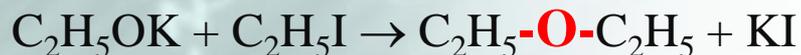
## L'ipotesi di Williamson

---

- ❖ Questa ipotesi permise di fornire una *spiegazione della formazione dell'etere*: se la formula razionale dell'alcol etilico era  $C_2H_5OH$ , ne conseguiva la formula razionale  $C_2H_5OK$  per l'etilato di potassio:



- ❖ conseguentemente quando il radicale  $C_2H_5$  dello ioduro di etile ( $C_2H_5I$ ) prendeva il posto del potassio si doveva formare una *molecola strutturalmente molto diversa* da quella dell'alcol, caratterizzata cioè da due radicali  $C_2H_5$  uniti ad un atomo di ossigeno:



## La generalizzazione ipotesi Williamson e il concetto di gruppo funzionale

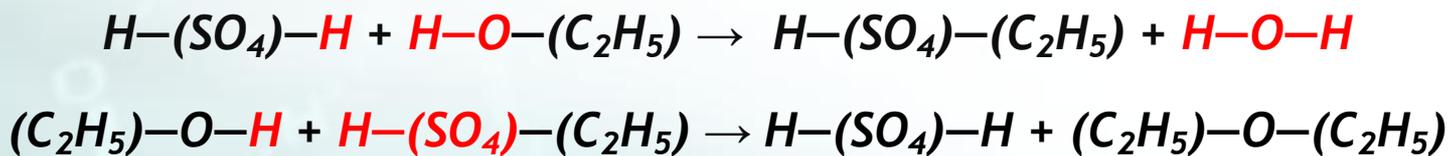
---

Le precedenti ipotesi sulla struttura dell'alcol etilico e dell'etere etilico sono state poi confermate e generalizzate. Si ipotizzò infatti che:

- ❖ *tutti gli alcoli* fossero formati da molecole simili a quelle dell'alcol etilico, costituite cioè da un *radicale idrocarburico* (radicale alchilico) unito ad un *ossidrile* (gruppo  $-OH$ ) e che la formula molecolare di molti alcoli dovesse essere dimezzata in analogia all'alcol etilico:  **$R-OH$**
- ❖ *tutti gli eteri* fossero formati da molecole simili a quelle dell'etere etilico, costituite cioè da 2 *radicali alchilici* uniti ad un atomo di *ossigeno* (gruppo  $-O-$ ):  **$R-O-R$**

## Il meccanismo di reazione ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) secondo Williamson

---



Queste reazioni sono possibili, secondo Williamson, solo ammettendo che gli atomi nelle molecole non siano fermi ma in continuo movimento, per cui possono spostarsi nel corso delle reazioni chimiche: *“La teoria atomica è stata finora tacitamente connessa con un'ipotesi pericolosa e ingiustificabile, vale a dire che gli atomi sono in uno stato di riposo ... la teoria atomica è semplicemente statica; la dinamica della chimica studierà il grado e il tipo di movimento che gli atomi possiedono e ridurrà a questo fatto i vari fenomeni di cambiamento, che ora sono attribuiti a forze occulte.”*

(Williamson)

## Atomismo Chimico

---

*“Le formule chimiche, con le quali descriviamo in modo più sintetico rispetto alle parole le trasformazioni, ipotizzate o conosciute, sono ancora una risposta molto imperfetta a tale scopo ... a volte sono usate semplicemente per descrivere l'origine di un composto o le sue decomposizioni, senza essere una rappresentazione della sua reale costituzione ...*

*Le formule possono essere usate come un'**immagine reale** di ciò che razionalmente supponiamo che sia la **disposizione** degli atomi di un composto, come un **planetario** è un'immagine di ciò che riteniamo sia la disposizione dei pianeti nel nostro sistema solare...”*

*(A. Williamson)*

## Atomismo Chimico

---

*“Le formule chimiche, con le quali descriviamo in modo più sintetico rispetto alle parole le trasformazioni, ipotizzate o conosciute, sono ancora una risposta molto imperfetta a tale scopo ... a volte sono usate semplicemente per descrivere l'origine di un composto o le sue decomposizioni, senza essere una rappresentazione della sua reale costituzione ...*

*Le formule possono essere usate come un'**immagine reale** di ciò che razionalmente supponiamo che sia la **disposizione** degli atomi di un composto, come un **planetario** è un'immagine di ciò che riteniamo sia la disposizione dei pianeti nel nostro sistema solare...”*

*(A. Williamson)*

## Atomismo Chimico

---

*“Le formule chimiche, con le quali descriviamo in modo più sintetico rispetto alle parole le trasformazioni, ipotizzate o conosciute, sono ancora una risposta molto imperfetta a tale scopo ... a volte sono usate semplicemente per descrivere l'origine di un composto o le sue decomposizioni, senza essere una rappresentazione della sua reale costituzione ...*

*Le formule possono essere usate come un'**immagine reale** di ciò che razionalmente supponiamo che sia la **disposizione** degli atomi di un composto, come un **planetario** è un'immagine di ciò che riteniamo sia la disposizione dei pianeti nel nostro sistema solare...”*

*(A. Williamson)*

## Atomismo Chimico

rement renversée. C'est que chacune de ces théories est vraie dans la limite des faits sur lesquels elle se fonde, et chacune d'elles s'écarte plus ou moins de la vérité dès qu'on dépasse cette limite pour viser à l'absolu.

En subordonnant ces théories à la notion de *série*, je les ai fondues ensemble pour n'en faire qu'une qui les résume toutes, et qui précise le sens de chacune.

Le lecteur jugera si cet essai m'a réussi.

Avant de pouvoir tenter le rapprochement des diverses doctrines, il y avait à éprouver les matériaux de la discussion par une méthode excluant toute spéculation moléculaire. Cette méthode, je l'ai pratiquée pendant dix ans, avec assez de rigueur, j'ose le dire, puisqu'elle m'a souvent attiré le reproche de faire de l'algèbre chimique. J'en considère encore l'application comme nécessaire, indispensable, pour l'analyse et le contrôle des faits; mais je comprends aussi que la science, après sa méthode, réclame sa philosophie, et aujourd'hui le moment me semble venu où il convient d'édifier, le terrain ayant été suffisamment préparé par les derniers travaux de MM. Malaguti, Williamson, Hofmann, Chancel, Cahours, Würtz, Frankland, et de plusieurs autres chimistes distingués.

CH. GERHARDT.

Paris, juin 1853.

*“Prima di poter confrontare le varie dottrine, è necessario esaminare i materiali della discussione con un metodo che **escluda qualsiasi speculazione molecolare.** Questo metodo, io l'ho praticato per dieci anni con sufficiente rigore, oso dirlo, dal momento che spesso mi è stato rimproverato di fare l'algebra chimica. Considero ancora l'applicazione necessaria, indispensabile per l'analisi e il controllo dei fatti...”*

## Atomismo Chimico

---

*“Che gli atomi esistano o no è un problema che compete alla metafisica, ma è di scarso significato in Chimica. Ciò che invece è importante è stabilire se l'ipotesi atomica sia **utile** per spiegare i fenomeni chimici. Io posso affermare senza esitazioni che, da un punto di vista filosofico, **non credo nella reale esistenza degli atomi**, nel loro significato letterale di particelle indivisibili di materia [...] Come chimico, comunque, considero l'ipotesi degli atomi, non solo utile, ma assolutamente **essenziale**, e credo che gli atomi chimici esistano, purché con questo termine si indichino particelle di materia che rimangono **indivisibili** nel corso delle trasformazioni chimiche. Anche se un giorno il progresso scientifico porterà a una teoria della costituzione di questi atomi, cosa che costituirebbe un notevole progresso nella filosofia generale della materia, farà poca differenza in Chimica, perché l'atomo rimarrà sempre un'**unità chimica**.”*