
MARKOVNIKOV

Situering

Rusland bracht in de negentiende eeuw een grote groep scheikundigen voort. Voorheen werd de wetenschappelijke activiteit van dat immense land gecentraliseerd in de Academie voor Wetenschappen in St. Petersburg. De Academie stond echter onder controle van buitenlandse -voornamelijk Duitse- wetenschappers, welke benoemd werden door het gebrek aan Russische wetenschappers. Bij het begin van de 19de eeuw begonnen de provinciale Russische universiteiten, in het zog van de Universiteit van Kazan, met de ontwikkeling van eigen onderzoekscentra. Russische wetenschappers studeerden in het buitenland en kwamen terug om de leerstoelen aan de eigen scholen in te nemen. Het resultaat was een bloei van de Russische wetenschap in de tweede helft van de eeuw. Dit leverde mensen op als Mendeleev, Butlerov en Markovnikov.

Leven

Vladimir Vassilyevich Markovnikov (1838-1904) was een leerling van Butlerov, Erlenmeyer, Baeyer en Kolbe. Hij was assistent in Kazan, professor in Odessa en Moskou, waar hij na een verplichte pensionering toch nog een privé-labo behield.

Werk

De formele structuurtheorie liet niet toe om de invloed van buurgroepen te bestuderen op de reactiviteit van de verschillende delen van een organische molecule. Markovnikov vroeg zich af waarom er zo'n verschil in reactiviteit was tussen de chloorgroep in acetylchloride en deze in ethylchloride. Om een antwoord te vinden op zulke vragen, bestudeerde hij het effect van verschillende groepen op de positie van een halogeenatoom en een waterstofatoom wanneer ze als waterstofhalogenide reageerden met een dubbele binding. De regel van Markovnikov (1868), welke het resultaat was van deze studies, was de eerste voorloper van de uitgebreide studies op het effect van de elektronenstructuur op organische reacties. De regel stelde dat bij hydrohalogenatie van asymmetrische onverzadigde verbindingen, additie van waterstof gebeurt op de koolstof met het meeste aantal waterstofbindingen, terwijl het halide bindt met het koolstof met het minste aantal waterstoffen. Beilstein (1838-1906) had na zijn terugkeer in Rusland (om Mendeleev op te volgen in St.-Petersburg) aangetoond dat de Kaukasische petroleum een groter verlichtend vermogen had dan geïmporteerde Amerikaanse olie. Dit inspireerde Markovnikov, die kon aantonen dat ringvor-

mige koolwaterstoffen hiervoor verantwoordelijk waren. Hij noemde hen naffen.

In de periode 1840-1845 werden verschillende organische zuren ontdekt, waarvan het merendeel homologen van azijnzuur waren. Boterzuur werd door Chevreul geïsoleerd. Isoboterzuur werd

bekomen door Redtenbacher maar die meende dat hij met boterzuur te maken had. Het eerste duidelijke verschil tussen beide werd geleverd door Markovnikov in 1866, die bewees dat de zouten en esters van isoboterzuur andere eigenschappen hadden dan deze van gewoon boterzuur.

Bronnen:

- Brock W.H., 'The Fontana History of Chemistry'.
Ihde A.J., 'The development of modern chemistry'.
Leicester H.M., 'The historical background of chemistry'.
J.R. Partington: A history of chemistry; volume IV, p766.
Tierney J., J. Chem., Ed. 65 (12) 1988, 1053.
Plaum L., EChO 1 (1993), 4.
-

Ludwig Plaum
Techno Force Brussel