

Jacobus Henricus Van't Hoff i jego prace.

Wspomnienie pośmiertne.

Skreślił Jan Zawidzki.

(Dalszy ciąg).

Zarodków owych myśli można się doszukać zarówno u Kekulého jak i u Pasteura. Pierwszy z nich niejednokrotnie posiłkował się w swych wykładach przestrzennymi modelami atomowymi, celem ilustracji wzorów strukturalnych¹⁾. Zastregwał się jednak stanowczo przeciw temu, by owe modele miały przedstawiać sposób istotnego ugrupowania atomów w cząsteczkach ich związków. Również i Pasteur rzucił w swym klasycznym wykładzie o zjawiskach asymetrii cząsteczkowej związków organicznych takie śmiałe przypuszczenie: „czy atomy drobiny kwasu winowego prawoskrętnego grupują się wzdłuż zwojów śruby prawobieżnej, czy też mieszczą się w narożach czworościanu prawidłowego, lub tworzą inny układ asymetryczny,—tego nie jesteśmy w stanie rozstrzygnąć. Jedno wszakże nie ulega wątpliwości, mianowicie iż ugrupowanie atomów w cząsteczkach obu izomerycznych kwasów odpowiada układom asymetrycznym, niedającym się nałożyć jeden na drugi”.

Obaj pomienieni badacze byli przeto bardzo blizkimi zasadniczej idei stereochemii; od ścisłego jej sformułowania oraz rozwinięcia powstrzymały ich obawy przed konsekwencyami—zbyt daleko idącymi.

Te to obawy nie krępowały dwudziestodwuletniego Van't Hoffa. Rozwinięcie wzorów konstytucyjnych na konfiguracyjne przedstawiało dlań nie potrzebę spekulacyjną, lecz konieczność, narzuconą siłą samychże faktów. Istnienie dla wielu związków organicznych większej liczby izomerów od tej, jaką przewidywały i dopuszczały wzory strukturalne, było dlań wystarczającym dowodem, że owe wzory konstytucyjne zdawały tylko sprawę ze sposobu wzajemnego wiązania się atomów, nie odtwarzały natomiast ani ich istotnego ugrupowania w przestrzeni, ani też dopuszczalnej owym ugrupowaniem swobody ruchów. By dać wyraz temu ugrupowaniu (z pominięciem na razie zbyt zawiłej kwestyi ruchów) narzucił mu się sam przez się układ tetraedryczny, konfiguracye czworościanu prawidłowego — jako najprostsza możliwość.

Czterowartościowy atom węgla wyobraził on sobie umieszczonym w środku prawidłowego czworościanu (tetraedru), zaś jego jednostki war-

¹⁾ Patrz rozprawę Kekulého o budowie mesitylenu, Zeitschr. f. Chemie 1867, 3, 214.

tościowości skierowanymi ku narożom tego czworościanu, zajętem przez związane z nim atomy innych pierwiastków, względnie przez rodniki atomowe¹⁾. W przypadku, gdy owe rodniki były wszystkie różnoimienne, powstawał układ asymetryczny $C(R_1.R_2.R_3.R_4)$, dający się zgrupować w przestrzeni na dwa różne sposoby, jak to widać z załączonych modeli:

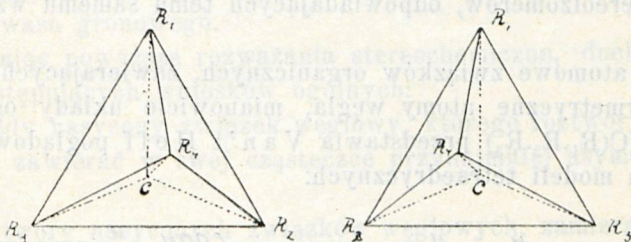
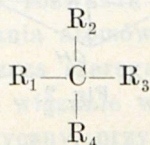


Fig. 1.

Jedno z tych ugrupowań przedstawia lustrzane odbicie drugiego. Oba one nie dają się nałożyć na siebie, podobnie jak rękawiczka z lewej ręki nie daje się nałożyć na rękę prawą.

Tego rodzaju czworościany asymetryczne wyrażają pogładowo zjawiska enantiomorfii, spotykane w krystalografii. Zarazem wyrażają one budowę przestrzenną związków izomerycznych, odpowiadających takiemuż samemu wzorowi strukturalnemu:



i zawierających w cząsteczce swej t. zw. asymetryczny atom węgla.

Stereoizomery, których budowa chemiczna wyraża się takimi czworościanami asymetrycznymi, wykazują na ogół też same własności fizyczne i chemiczne, różniące się tylko postacią krystaliczną (odmiany enantiomorficzne) oraz zachowaniem względem czynników asymetrycznych. Zatem różnym jest ich zachowanie względem promieni światła spolaryzowanego, które to promienie roztwory jednego izomeru zwracają na prawo (odmiana prawoskrętna, $d_1 +1$, roztwory zaś drugiego zwracają w tymże samym stopniu na lewo (odmiana lewoskrętna, $l, -$). Podobnie różną jest ich rozpuszczalność w cieczach optycznie czynnych. Wreszcie różną jest także ich tendencya do tworzenia połączeń ze związkami asymetrycznymi, np. zdolność tworzenia soli z zasadami lub kwasami prawo-, względnie lewoskrętnymi.

¹⁾ Patrz Van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig, 1877.

Mieszanki równych ilości takich izomerów prawoskrętnych z lewoskrętnych są optycznie nieczynne. W przypadku, gdy przedstawiają one połączenia cząsteczkowe obu pomienionych antypodów optycznych, zwą się odmianami racemicznymi ($r=d+l$).

Cząsteczki związków organicznych mogą na ogół zawierać większą liczbę asymetrycznych atomów węgla. Stosownie do tego wzrasta i liczba możliwych stereoizomerów, odpowiadających temu samemu wzorowi strukturalnemu.

Układy atomowe związków organicznych, zawierających w cząsteczce swej dwa asymetryczne atomy węgla, mianowicie układy ogólnego typu: $C(R_1.R_2.R_3)-C(R_1.R_2.R_3)$ przedstawia Van't Hoff poglądowo za pomocą następujących modeli tetraedrycznych:

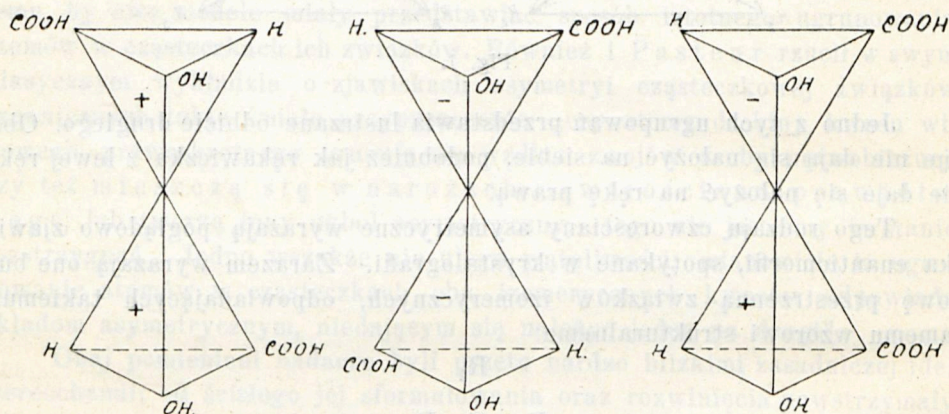
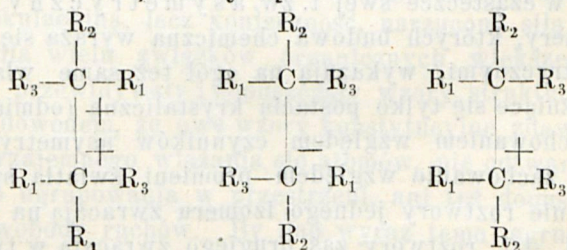


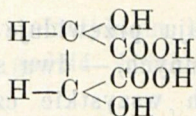
Fig. 2.

względnie ich rzutów na płaszczyznę:



Z modeli tych wynika bezpośrednio, iż dla związków typu $C(R_1.R_2.R_3)-C(R_1.R_2.R_3)$ istnieją trzy różne konfiguracje w przestrzeni, mianowicie prawoskrętna (+, d), lewoskrętna (-, l) i optycznie nieczynna (\pm , i), nadto połączenie dwóch pierwszych czyli układ racemiczny (r).

Klasyczny przykład stereoizomerii tego rodzaju przedstawiają odmiany kwasu winowego, zbadane szczegółowo przez Pasteura. Jak wiadomo, dla kwasu winowego istnieją cztery izomery, odpowiadające temuż wzorowi strukturalnemu:



Jedna z tych odmian jest prawoskrętną (d), druga lewoskrętną (l), trzecia optycznie nieczynną (i, meso), czwarta zaś racemiczna (r), przedstawiająca połączenie cząsteczkowe lewoskrętnej z prawoskrętną, znana jest nazwą kwasu gronowego.

Uogólniając powyższe rozważania stereochemiczne, dochodzi Van't Hoff do następujących wniosków ogólnych:

1. Każdy nasycony związek węglowy, którego roztwory są optycznie czynne, musi zawierać w swej cząsteczce przynajmniej asymetryczny atom węgla.

2. Roztwory nasyconych związków węglowych, zamierających w cząsteczkach swych asymetryczne atomy węgla, nie koniecznie muszą być optycznie czynnymi. W wielu razach mogą one być również nieczynne. Zachodzi to wówczas, gdy mamy do czynienia ze związkami zawierającymi dwa asymetryczne atomy węgla, których wpływ uległ wzajemnej kompensacji, lub też w przypadku cząsteczkowych związków racemicznych.

3. Związki racemiczne dają się zawsze rozłożyć na ich antypody optyczne.

W dalszym ciągu swych rozważań rozpatruje Van't Hoff możliwości przestrzennego ugrupowania atomów w cząsteczkach nienasyconych związków organicznych, zwłaszcza szeregu olefinowego, t. j. w związkach zawierających jedno podwójne wiązanie węglowe. I do tych przypadków stosuje on swój model tetraedyczny, przypisując związkowi ogólnego typu $\text{C}(\text{R}_1.\text{R}_2)=\text{C}(\text{R}_1.\text{R}_2)$ następującą konfigurację przestrzenną:

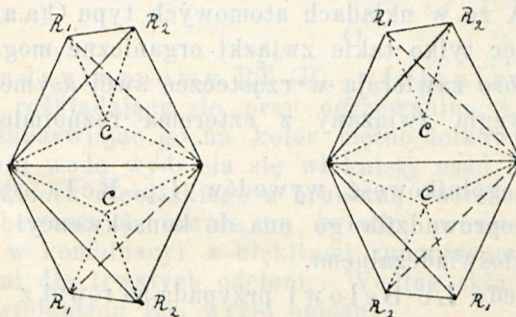
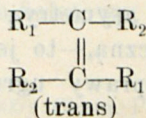
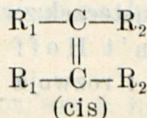
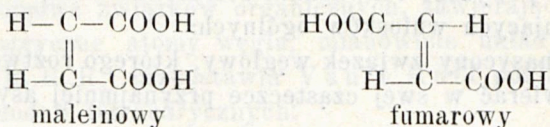


Fig. 3.

lub schematycznie:



Dla związków tego rodzaju przewiduje on przeto istnienie dwu odrębnych konfiguracji przestrzennych, — dwu stereoisomerów. Ze względu wszakże, iż w związkach tych wszystkie cztery grupy R_1 , R_2 i R_1 , R_2 , związane z obu atomami węgla, leżą w tejże samej płaszczyźnie, więc w przypadku tym nie może być mowy o asymetrii przestrzennej, a tem samem i o zjawiskach czynności optycznej. Typowy przykład tego rodzaju stereoisomerii, z którym teoria strukturalna nie mogła sobie poradzić, przedstawiają kwasy maleinowy i fumarowy:



Oto w głównych zarysach szkielec pomysłowy Van't Hoffa, dotyczących przestrzennego układu atomów w cząsteczkach związków organicznych.

Jak wiadomo, niemal jednocześnie z nim wygłosił analogiczne poglądy młody chemik francuski Le Bel, z którym Van't Hoff kolegował w pracowni Würtza. Słusznie też Le Bel uważa się, na równi z Van't Hoffem, za jednego z twórców stereochemii.

Le Bel rozpoczął swe poglądy bez uciekania się do pojęcia wartościowości, bez pomocy wzorów strukturalnych oraz modeli tetraedrycznych. Oparł się on wyłącznie tylko na rozważaniach stosunków równowagi i symetrii cząsteczek związków organicznych, rozumując w następujący sposób: układy wytworzone przez atom węgla, związane z czterema różnoimiennymi rodnikami [C(a.b.c.d)], muszą być z natury swej bryłowate, a tem samem i asymetryczne; każdy zaś ośrodek asymetryczny jest czynnym optycznie. A że w układach atomowych typu C(a.a.b.c) zanika czynność optyczna, więc tylko takie związki organiczne mogą być prawo- lub lewoskrętnymi, które zawierają w cząsteczce swej asymetryczny atom węgla, t. j. atom węgla związany z czterema różnoimiennymi rodnikami i t. d. i t. d.

Ta zbyt ogólnikowość wywodów Le Bela stanowiła słabą ich stronę, bowiem poprowadziła go ona do konsekwencji częściowo sprzecznych z danymi doświadczalnemi.

Aczkolwiek tedy Le Belowi przypada na równi z Van't Hoffem zasługa wprowadzenia do nauki pojęcia o przestrzennym układzie atomów, pojęcia asymetrycznych atomów węgla, zarówno jak wykazanie łączności zachodzącej pomiędzy asymetrią budowy cząsteczek związków organicznych, a ich czynnością optyczną,—to jednak Van't Hoff położył bezsprzecznie większe zasługi dla sprawy ugruntowania i rozwoju poglądów stereoche-

micznych. Okazał się on systematykiem bardziej wytrawnym i przezornym, umiejącym szczęśliwie godzić śmiałość swych spekulacji ze sceptyzmem krytyka. (d. c. n.)

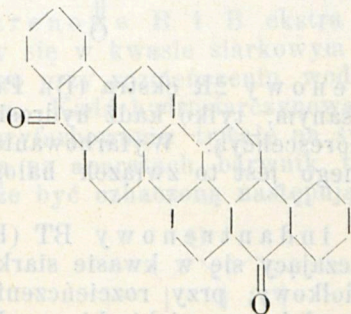
Barwniki kadziowe.

(Przegląd ważniejszych barwników kadziowych).

Przez H. Drozdowskiego.

(Dalszy ciąg).

Błękit ciemny indantrenowy BOBGO (B), wiolantren BS (B). Ciemny niebieski proszek, rozkładający się przy ogrzewaniu; w kwasie siarkowym rozpuszcza się, zabarwiając go na kolor mętny czerwono-fioletkowy; z roztworu tego przy rozcieńczaniu wodą wydziela się ciemno-fioletkowy włóknisty osad. Każdą hydrosiarczynową koloru czerwono-fioletkowego z brunatno-czerwoną fluorescencją barwi bawełnę, dając absolutnie trwałe odcienia wyfarbowań, szczególnie w kombinacji z błękitami indantrenowymi. Według składu chemicznego jest to wiolantren¹⁾:



Fiolet indantrenowy RT (B), wiolantren CD ekstra (B). Ciemny proszek, rozkładający się przy ogrzewaniu; w kwasie siarkowym rozpuszcza się, zabarwiając go na kolor mętno-fioletkowy; z roztworu tego przy rozcieńczeniu wodą wydziela się włóknisty osad fioletkowy. Każdą hydrosiarczynową koloru niebieskiego z brunatną fluorescencją barwi bawełnę, dając wyfarbowania b. trwałe na światło, pranie i działanie chloru. Wiele używany w kombinacji z błękitami indantrenowymi i drugimi tej grupy barwnikami dla trwałych odcieni. Według składu chemicznego jest to halogenowy wiolantren BS, wyżej opisany.

Zieleń indantrenowa B (B), wiridantren B (B). Ciemny proszek, rozkładający się przy ogrzewaniu; w kwasie siarkowym rozpuszcza się, zabarwiając go na kolor mętno-fioletowy; z roztworu tego przy

¹⁾ Chem. Ztg. 1908, 809; B. B. 38, 194 (1905); Chem. Polski № 8, str. 184, Dr. L. Sznajder.