

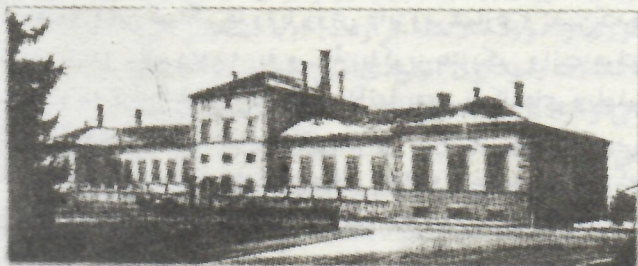
# تفکیک خود به خود نمکهای سیس - بیس (اتیلن دی آمین) دی نیترو کبالت (III)

فرصت از دست رفته آلفرد ورنر

ایوان برنال



شکل ۱. ورنر به عنوان یک رام کننده اتم (کاریکاتور آبرنگ توسط یکی از دانشجویانش، که ظاهراً در مورد مکانیسم واکنشها چیزی نمی دانسته است).



شکل ۲. آزمایشگاه شیمی قدیمی در خیابان رمی.

در اوایل قرن حاضر، آن زمان که زنان دانشمند از نوادر بودند و «آزادی زنان» آرزویی محال می نمود، زن انگلیسی جوانی برای انجام تحقیقات از خانه اش در لندن رهسپار زوریخ، شهر قدیمی و زیبای زوینگگلی و یکی از مراکز فکری، علمی و فرهنگی پیشرو اروپا شد. نام این زن ادیت همفری بود. او می خواست که کار دکترای شیمی خود را زیر نظر استاد ۳۴ ساله نسبتاً ناشناخته ای به نام آلفرد ورنر (۱۸۶۶-۱۹۱۹) (شکل ۱)، انجام دهد. بدون شک همفری مجذوب شهرت بین المللی رو به رشد ورنر شده بود، زیرا تسهیلات تحقیقاتی ساختمان قدیمی واقع در خیابان رمی ۸۵ (شکل ۲) حتی در گذشته یعنی در زمان تصدی ویکتور میر (۱۸۸۵-۱۸۷۲) نیز متأسفانه نامناسب بود. گروه فزاینده دانشجویان ورنر مجبور بودند در جایی کار کنند که آن را بحق دخمه می نامیدند (شکل ۳)، زیرزمینهای نیمه ساخته و انبارهای چوب آنجا آنچنان کم نور بود که حتی در وسط روز احتیاج به چراغ داشت. با این حال گفته هلمهولتز که «بهترین کارها از بدترین آزمایشگاهها بیرون می آید»، تا حدودی در این مورد نیز معتبر است، زیرا در این دخمه بود که قسمت اعظم کارهای زندگی ورنر صورت پذیرفت.

نقش همفری در تاریخ شیمی کوئوردیناسیون دوگانه است. اولاً، او اولین کاندیدای دکترای زن و همچنین اولین دستیار زن ورنر بود. ثانیاً او اولین شاگرد ورنر بود که موفق شد اولین

\* علی رغم اینکه، تا سال ۱۹۸۱ در کلیه ایالتهای سویس غیر از این زل حق رأی در انتخابات ایالتها به زنان اعطا نشده بود (به آنها اجازه داده شده بود که در انتخابات فدرال ۱۹۷۱ رأی بدهند)، دانشگاه آزادیخواه و مترقی زوریخ این امتیاز را دارد که اولین دانشگاه اروپایی بود که دانشجویان زن را پذیرفت (۱۸۴۰). طی دهه ۱۸۷۰، اصطلاح «دانشجوی زوریخی» علامت تشخیص منهوری در سراسر قاره شد. بنابراین جای هیچ تعجبی نیست که بسیاری از دانشجویان ورنر را زنان تشکیل می دادند. در مورد همفری مطالبی به دست نیامده است. شاید به این دلیل که دانشجویان ورنر بعد از دریافت مدرکشان سهم عمده ای در شیمی نداشتند، به غیر از موارد بل کارر، ژانرید، یوجی شیباتا و چند نفر دیگر. علاوه بر این، همفری احتمالاً ازدواج کرده است، که منجر به تغییر نام خانوادگی او شده است.



شکل ۴. سافوس مادز یرگنسن (۱۸۳۷-۱۹۱۴)، رقیب عمده علمی ورنر.



شکل ۳. «دخمه»

سری جدید ایزومرهای هندسی کمپلکس‌های کبالت ورنر را که در توسعه و اثبات نظریه کوئوردیناسیون او نقشی قاطع داشت، تهیه کند. جنبه دوم نقش او و پیشرفتهای قاطع اخیر در تفکیک نوری خود به خود ترکیبات اوست که در این مقاله مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ایزومری هندسی و اثبات آرایش هشت وجهی

تکوین نظریه کوئوردیناسیون ورنر، که طی آن استادی حق-التدریسی و جوانی ۲۶ ساله، که عملاً هیچ تجربه‌ای در شیمی معدنی نداشت، ساعت ۲ بامداد یکی از روزهای سال ۱۸۹۲ از خواب بیدار شد و تا ۵ بعد از ظهر روز بعد بی‌وقفه به نوشتن ادامه داد؛ همدریف است با رؤیای مورد ادعای اگوست ککوله درباره حلقه بنزن که نمونه‌ای کلاسیک از جلوه نبوغ است. یک «همکار شمالی» ناشناس ورنر نظریه کوئوردیناسیون را «جسارت زیرکانه» نامید، زیرا در زمان پیدایش از پشتوانه تجربی چندانی برخوردار نبود. داده‌هایی را که ورنر در تأیید عقایدش ارائه می‌داد، به وسیله کار پرزحمت دیگران به ویژه یک شیمیدان دانمارکی به نام سافوس مادز یرگنسن<sup>۱</sup> (۱۸۳۷-۱۹۱۴) (شکل ۴)، گردآوری شده بود. طی چندسال بعد ورنر به همراه دوست و همشاگرد قدیمی‌اش آرتور میولاتی (۱۸۶۹-۱۹۵۶) (شکل ۵)، اولین اثر تجربی در تأیید نظریه جدید خود را به چاپ رساند. اثر تجربی او عبارت بود از بررسی‌هایی چند درباره رسانایی الکتریکی کمپلکس‌ها به منظور تعیین ساختمان یا نحوه پیوند اتمها و گروههای متشکله آنها.

ورنر کوشید که آرایش (ترتیب فضایی قرار گرفتن اتمها و گروههای) این کمپلکس‌ها را با روش «ایزومرشماری» تعیین کند، این روش در سال ۱۸۷۵ به وسیله یاکوبز هنریکس وانت هوف مورد توجه قرار گرفت و اغلب شیمیدانها به وسیله کارهای ویلهلم کرنر بر روی مشتقات دواستخلافی و سه استخلافی بنزن به خوبی با این روش آشنا شدند. در این روش، تعداد و نوع ایزومرهایی که از لحاظ نظری برای آرایشهای مختلف پیش‌بینی می‌شد با تعداد و

نوع ایزومرهایی که واقعاً تهیه می‌شد، مقایسه می‌گردید. ورنر به این وسیله توانست دلیل محکمی مبنی بر هشت وجهی بودن کبالت (III) شش کوئوردینه ارائه کند و سایر احتمالات تقارنی (شش گوشه‌ای مسطح، هرم شش گوشه‌ای یا منشور مثلثی) را کنار بگذارد. از آنجا که آرایش هشت وجهی برای کبالت (III) و سایر کاتیونهای فلز واسطه از آغاز شکل‌گیری نظریه کوئوردیناسیون بخش مکمل آن بوده است، اثبات این آرایش یکی از اهداف اولیه ورنر بود.

ایزومرهای هندسی‌ای که ورنر با توجه به آرایش هشت وجهی کبالت (III) برای آن پیش‌بینی کرده بود، به وسیله سایرین تهیه شد. ایزومرهای بنفش (سیسی) و سبز (ترانس)  $[\text{CoCl}_2\text{en}_2]\text{Cl}$  (en: اتیلن‌دی‌آمین) توسط یرگنسن و ایزومرهای زرد (سیسی) و قرمز (ترانس)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$  به ترتیب توسط یرگنسن و گیبس تهیه شد. در سال ۱۹۰۱، همفری ابتدا دو سری ایزومر فضایی هندسی جدید نمکهای کبالت (III)،  $\text{NO}_2$ ،  $\text{Cl}$ ،  $\text{Br}$ ،  $\text{I}$ ،  $\text{PtCl}_4$  و  $\text{PtCl}_6$  یا  $\text{AuCl}_4$  (فقط سیسی)، هردو قهوه‌ای مایل به زرد و از نظر ساختمان، آرایش و رفتار شیمیایی کاملاً مشابه نمکهای زرد و قرمز  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$  است که در بالا به آن اشاره شد. ایزومرهای همفری فقط اولین سری از دهها سری ایزومرهایی بود که ورنر و شاگردانش، در تأیید آرایش هشت وجهی برای کبالت (III) قرار بود تهیه کنند. با توجه به ترکیبات همفری، ورنر سری مقاله‌های ۲۰ گانه خود «درباره ساختمان ترکیبات معدنی» که چاپ آنها را در *Zeitschrift für anorganische Chemie* از سال ۱۸۹۳ با نظریه کوئوردیناسیون خود شروع کرده بود، کنار گذاشت و چاپ سری مقاله‌های چهارگانه جدید خود «ایزومری در ترکیبات

1. Jørgensen



شکل ۶. ویکتور ل. کینگ (۱۸۸۶-۱۹۵۸)، که با ورنر کاشف ترکیبات کوئوردیناسیون فعال نوری بودند (۱۹۱۱).



شکل ۵. آرتور میولاتی (چپ) و آلفرد ورنر (راست) روی بله‌های دانشکده پلی‌تکنیک زانویه یا فوریه ۱۸۹۳. همشاگردیها فرانتس فیت و رونالد شول از در سرک می‌کشند.

شکست در به دست آوردن ایزومر سوم این ترکیبات لزوماً عدم وجود آن را اثبات نمی‌کند. به عبارت دیگر، نبودن دلیل، دلیل بر نبودن نیست. ورنر به روشنی تشخیص داد که دلیل «مثبت» تری لازم است و این دلیل را در فعالیت نوری ترکیبات کوئوردیناسیون پیدا کرد.

متأسفانه دقیقاً نمی‌دانیم که در چه زمانی ورنر برای اولین بار دریافت که یکی از نتایج هندسی مدل هشت وجهی او بی‌تقارنی مولکولی برای انواع معینی از ترکیبات کوئوردیناسیون است و یا نمی‌دانیم چه موقع تشخیص داد که تفکیک این چنین ترکیباتی ممکن است دلیلی عالی و قاطع بر نظر شیمی فضایی او باشد که کبالت (III) دارای آرایش هشت وجهی است. برخلاف باور عمومی، هیچ اشاره‌ای بر فعالیت نوری یا رفتار کایرال در اولین مقاله او درباره نظریه کوئوردیناسیون نشده است.

درنامه‌ای به تاریخ ۲۵ فوریه ۱۸۹۷ برای میولاتی، ورنر نوشت «در حال حاضر ما در جستجوی مولکولهای کبالتی هستیم که ساختمان بی‌تقارن داشته باشند، آیا موفق خواهیم شد؟» و بنا به گفته ویکتور ل. کینگ (شکل ۶) دانشجوی دکترای آمریکایی، ورنر و همکار او در کشف فعالیت نوری در ترکیبات کوئوردیناسیون، «ورنر و گروهی از دانشجویانش طی یک دوره نه ساله در تلاش تفکیک ترکیبات کوئوردیناسیون بوده‌اند» و تاریخ اولین آزمایشهای ورنر به حدود ۱۹۰۲ می‌رسد. ولی قبل از آن در سال ۱۸۹۹ در مقاله‌ای در مورد نمکهای بیس (اتیلندی آمین) اکسالانوکبالت (III)،  $[Co(C_2O_4)_2(en)_2]X$ ، ورنر برای اولین بار احتمال ایزومری نوری را مورد ملاحظه قرار داد. او با تشخیص این نکته که آنیون اکسالانوکبالت و مولکول اتیلندی آمین فقط در موقعیتهای سیس نه‌ترائس می‌توانند پل بزنند، دریافت که ترکیب مورد نظر فقط به یک صورت بی‌تقارن است، ترکیبی که از لحاظ نظری باید بتواند به صورت ایزومرهای انانتیومر (تصویر آینه‌ای) وجود داشته باشد.

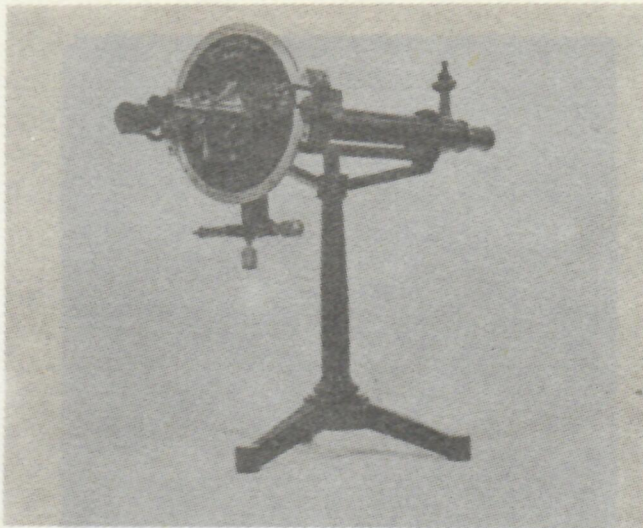
ورنر بدون شك این سیستمها را به این منظور برای تفکیک انتخاب کرده بود که تشخیص می‌داد استفاده از لیگاندهای دو دندانه تعداد ایزومرهای هندسی را به حداقل می‌رساند. دشواری جداسازی

معدنی» را در مجله *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* که اغلب مقالات آتی خود را در آن به چاپ رساند، شروع کرد. در ابتدا ورنر عقیده داشت که این ایزومرهای جدید ترکیبات نیتريتو هستند اما بعدها با کشف ترکیبات نیتريتوی واقعی در سال ۱۹۰۷ آنها را به عنوان ترکیبات نیترو مشخص کرد. بدین ترتیب این ترکیبات در درک ایزومری ساختمانی نیترو در مقابل نیتريتو، نیز مفید واقع شدند.

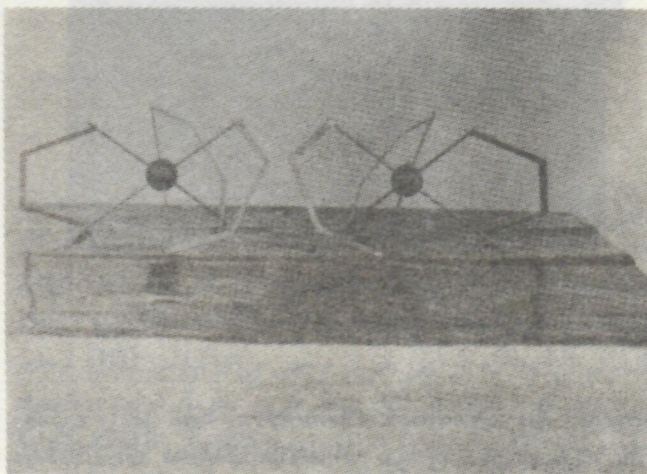
### ایزومری نوری و اثبات آرایش هشت وجهی

اگرچه کشف تعداد زیادی از سری ایزومرهای هندسی توسط ورنر که از نظر نوع و تعداد ایزومرها با آرایش هشت وجهی پیشنهادی او توافق نداشتند، شاهدهی قوی برای این آرایش بود ولی دلیلی قطعی نبود. به عنوان مثال موفقیت او در تهیه دو فقط دوایزومر ترکیبات حاوی کاتیونهای از نوع  $[CoA_4B_2]$ ، حتی تهیه ترا آمینهای بنفش  $(cis-[CoCl_2(NH_3)_4]X)^*$  پس از یک جستجوی طولانی، دلیل «منفی» بود، و طبق یک قانون بنیادی منطق، منفی را نمی‌توان اثبات کرد (*Negativa non sunt probanda*). علی‌رغم این دلیل «منفی» هنوز هم می‌توان منطقاً ادعا کرد که

\* کشف این نمکها، در هر حال، یرگنسن، رقیب عمده علمی ورنر را متقاعد کرد که نظریه زنجیر بلومسترند - یرگنسن در مقابل نظریه ورنر نمی‌توانست صحیح باشد، و از جدالش با ورنر دست کشید.



شکل ۷. قطبش سنج ورنر (فرانتس اشمیت و هنش، شماره مدل ۸۱۴۲).

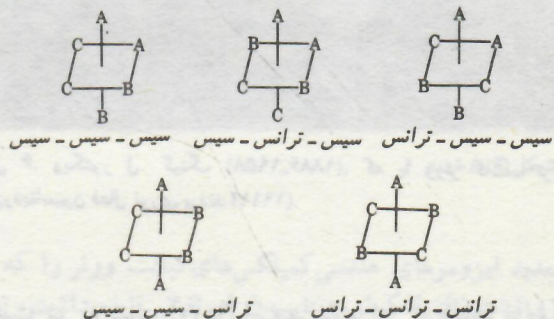


شکل ۸. مدل‌های ورنر در مورد انانتیومرهای کمپلکس‌های تریس دو دندان هشت وجهی.

سابق ورنر و شیمیدان برنده جایزه نوبل در مسورد تحقیقات کمپلکس‌های فعال نوری ورنر به کار می‌آید، زیرا به محض اینکه ورنر و کینگ کلید فرایند تفکیک را پیدا کردند (که بلافاصله منجر به جایزه نوبل در شیمی برای ورنر در سال ۱۹۱۳ شد) (شکل ۹)، مقالات بسیاری در توصیف تفکیک‌های دیگر (بیشتر از ۴۰ سری کمپلکس در طول ۸ سال) با سرعت بسیار از طرف انستیتوی ورنر ارائه شد. اگرچه ترکیباتی را که ورنر تا سال ۱۹۱۴ تفکیک کرده بود، تنوع قابل ملاحظه‌ای از نظر نوع ترکیب نشان می‌داد، اما همه آنها حاوی کربن بود. به دلیل نظرشایع آن زمان که فعالیت نوری تقریباً همیشه با اتمهای کربن ارتباط داشت، معاصران ورنر می‌توانستند ادعا کنند که فعالیت نوری همه این ترکیبات کم یا بیش به دلیل مولکولهای اتیلندی آمین یا بی‌پیریدین و یا یونهای اکسالات موجود در این ترکیبات است. اما در سال ۱۹۱۴ ورنر با استفاده از تفکیکی که توسط سوفی ماتیسن انجام شد، مفهوم

1. Sophie Matissen

ایزومرهای هندسی در ابتدا و تفکیک بعدی ایزومر بی‌تقارن به انانتیومرها در مورد اجزایی که منحصرأ دارای لیگاندهای یک دندان باشند، باید برای او آشکار بوده باشد. به عنوان مثال، حتی می‌بستیم نسبتاً ساده  $MA_2B_2C_2$  ( $M = \text{یک فلز مانند Co}$ ) دارای پنج ایزومر هندسی است که فقط یکی از ایزومرها که در آن کلیه زوج لیگاندها نسبت به هم در موقعیت سیس واقع شده‌اند (ایزومر الف شکل پایین) می‌تواند به شکل‌های انانتیومری وجود داشته باشد:



درواقع، سال ۱۹۷۹ بود که برای اولین بار کمپلکس‌های کاملاً معدنی از این نوع (سیس-سیس-سیس)  $[Co(CN)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$  و سیس-سیس-سیس  $[Co(NO_2)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$  تفکیک شدند. در حالی که تعداد زیادی از ۱۵ ایزومر ممکن برای تنها نمونه شناخته شده کمپلکسی از نوع MABCDEF، مثلاً،  $[Pt(Br)(Cl)(I)(NO_2)(NH_3)(C_6H_5N)]$  تا سال ۱۹۵۶، که از اثر ترانس ایلپا ایلپچ چرنیو<sup>۱</sup> برای این منظور استفاده کردند، جدا نشده بود. بدین ترتیب در حالی که ورنر می‌باید دریافته باشد که انانتیومری شدن فقط با لیگاندهای تک دندانهای امکان پذیر است، ظاهراً او استفاده از این اجزاء را به دلیل پیچیدگی آنها منتفی دانسته است، زیرا هرگز سیستمهای حاوی لیگاندهای تک دندانهای را تفکیک نکرد.

از طرف دیگر، کمپلکس‌های حاوی گروههای کی‌لیتی، آسانتر تفکیک پذیرند و در سال ۱۹۱۱ با استفاده از ترکیبات کوئوردیناسیون از نوع  $[CoCl(NH_3)_5]X_2$  - سیس بود که بالاخره ورنر به همراه ویکتور ل. کینگ اولین تفکیک موفقیت آمیز یک ترکیب کوئوردیناسیون را با استفاده از نمک نقره (+) - ۳ - برموکامفر - ۹ - سولفونیک اسید و قطبش سنج اصلاح شده اشمیت<sup>۲</sup> و هنش<sup>۳</sup> (نوع لاندولت) (شکل ۷) و لامپ نرنست، که در همان زمان در دسترس بود، انجام دادند. این تفکیک کارآمد و عالی برای استفاده در آزمایشگاه شیمی معدنی دوره لیسانس پذیرفته شد و تفکیک کمپلکس‌های تریس دو دندانهای مشابه (شکل ۸) یعنی  $[Coen_2]X_2$  با استفاده از R، R- تارتارات در دستور کارهای آزمایشگاهی استاندارد پدیدار شد.

«هرگاه که ورنر زمینه جدیدی را می‌گشود، آن را با سرعت غیرقابل تصویری گسترش می‌داد» این گفته پل کرر<sup>۴</sup> دانشجوی

1. Ilya Il'ich Chernyaev's 2. Schmidt 3. Haensch 4. Paul Karrer

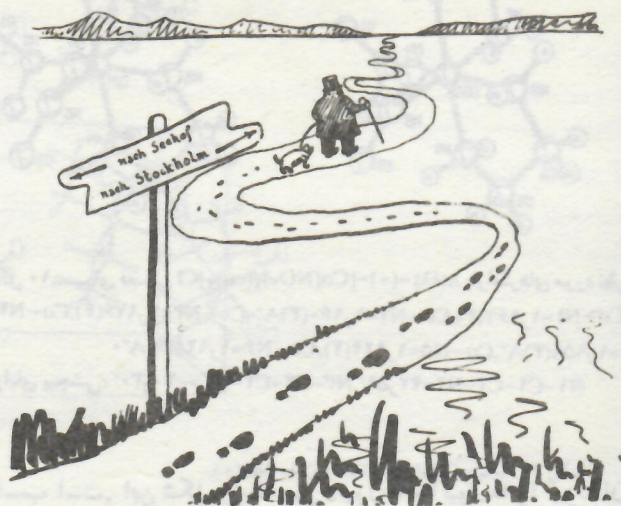
مطالعات زیادی توسط ورنر و همکارانش با استفاده از این لیگاند انجام شد که یکی از آنها در مورد شیمی فضایی  $[Co(NO_2)_2(en)(pn)]Br$  بود که ده ایزومر نوری برای آن امکان پذیر است و تمام آنها جدا شده بودند. در هر حال، این واقعیت که تمام این مولکولها حاوی یک اتم کربن کایرال هستند، فرصت اختصاص دادن قدرت چرخش به مرکز فلزی هشت وجهی را از ورنر گرفت. چیزی که مدتها در جستجوی آن بود.

### تفکیک خود به خود ترکیبات کوئوردیناسیون

پدیده‌ی است که ورنر قصد داشت تفکیک کایرال در مرکز  $Co(III)$  نامتقارن را از طریق کربن کایرال ۱، ۲-دی آمینوپروپان، که یک نمونه اولیه از القای کایرال درون مولکولی است، اجرا کند. همچنین روشن است که او می‌باید برای تفکیک کاتیون  $[Co(NO_2)_2(en)_2]^+$  همفری (شماره ۶ جدول را ببینید) نیز کوشیده باشد. در ۱۹۱۱ او به وسیله افزودن نقره  $(+)-3-$  بروموکامفر-۹-سولفونات به محلولی از کلرید موفق به تفکیک آن شد و به دنبال آن، دانشجوی دکترای سوییسی او یا کوب بوسهارت به وسیله «کاشت بلورهای»  $[Co(NO_2)_2(en)_2]X$   $(+)-$  تفکیک شده (که در آن X عبارت است از  $Br, Cl$  و غیره) در محلول، یک سری از نمکها را تفکیک کرد. توجه به این نکته جالب است که این کوششهای وقت گیر، طی حداقل ۱۴ سال، عمدتاً غیر ضروری بود، زیرا دو نمک از نمکهای به کار رفته،  $[Co(NO_2)_2(en)_2]X$ -میسی (که در آن X عبارت است از  $Br, Cl$ )، خود به خود به کنگلومرا-هایی از بلورهای آنتی پد تفکیک می‌شدند. در اینجا منظور از کنگلومرا «یک مخلوط مکانیکی از بلورهای دو انانتیومر» است. اخیراً برنال ساختمان و پیکربندی مطلق ترکیب ۶ (جدول) و بعضی مشتقات دیگر آنیون ۴ و اجزای مربوطه را گزارش کرده است که کلیه آنها خود به خود دچار تبلور کنگلومرای می‌شوند. بعضی از بلورها بزرگ می‌شوند، آنقدر بزرگ که تهیه محلولهایی از گونه‌های کایرال خالص و مناسب برای اندازه گیریهای کایرواپتیک در زمان ورنر را امکان پذیر می‌سازند. جزئیات کارهای انجام شده بر روی ترکیب ۶ در زیر ارائه شده است، اما جزئیات مطالعات انجام شده بر روی نمکهای دیگر که در بالا به آنها اشاره شد در جای دیگر آمده است.

بلورهای منشوری بزرگ به وسیله تبخیر آهسته محلولهای آبی، در دمای اتاق ( $\sim 294K$ ) به دست آمد. یک بلور وزنی برابر  $637g$  پیدا می‌کرد و با فرض چگالی  $1.77g/mL$ ، حجمی حدود  $36mL$  داشت؛ یعنی حجم بلوری نسبتاً واقعی داشت. نمونه‌های کوچکتر جهت مطالعات اشعه X مورد استفاده قرار می‌گرفت و نشان می‌داد که ماده خود به خود به بلورهای کایرال تفکیک می‌شود که هر کدام منحصراً حاوی یک انانتیومر منفرد بودند. این موضوع وقتی آشکار گردید که معلوم شد گروه فضایی مزبور باید  $P2_1$  باشد و پیکربندی مطلق که از طریق تصفیه و آزمایش بی‌جوت تعیین شد، پیکربندی مطلق نشان داده شده در دو نمودار فضایی (شکل ۱۱۹۱۰) را آشکار ساخت.

### Die Reise nach Stockholm.



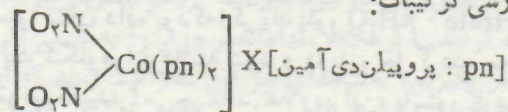
In Stockholm in der schönen Stadt  
Hand Nobelpreis-Verleihung statt.

شکل ۹. مسافرت به استکهلم» نقاشی از شاگردان ورنر («سیهوف» محلی بود که ورنر در آن غذا می‌خورد).

آرایش هشت وجهی خود را برای کبالت (III) به روشنی اثبات کرد. سوفی ماتیسن هم مانند ادیت همفری یکی از دانشجویان دکترای مؤنث ورنر بود. جالب این است که ترکیب تفکیک شده، یک ترکیب کوئوردیناسیون کاملاً عاری از کربن از نوع تریس دو دندان،  $[Co\{(OH)_2Co(NH_2)_4\}_2]Br_6$  بود که ۱۶ سال پیش از آن تاریخ توسط برگنسن کشف شده بود. به گفته خود ورنر، این بررسی اثبات کرد که «ترکیبات معدنی بدون کربن نیز می‌توانند به صورت ایزومرهای تصویر آینه‌ای وجود داشته باشند» و در نتیجه «اختلافی که هنوز بین ترکیبات کربن و ترکیبات معدنی محض وجود دارد، ناپدید می‌شود». سرانجام، او عقیده قدیمی خود در مورد وحدت تمام شیمی را به اثبات رساند.

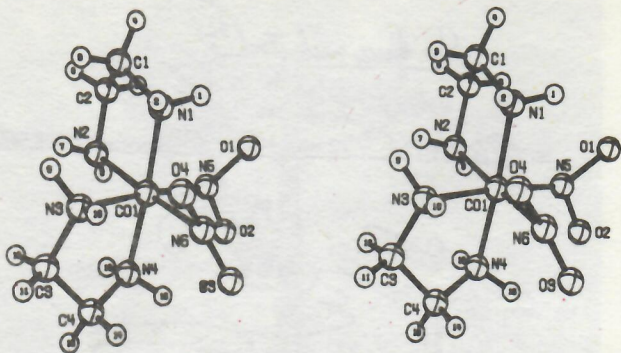
ورنر در آخرین کارهای خود، در آستانه تحقیقات بسیار پیچیده‌ای قرار گرفت که عبارت بود از بررسی ترکیبات کوئوردیناسیون فعال نوری حاوی لیگاندهایی که خود فعال نوری هستند. پیشتر از این در ۱۵ نوامبر ۱۹۰۷، ورنر برای شیمیدان روسی لفاکساندروویچ کوگائف (۱۸۷۳-۱۹۲۲) نوشته بود:

«من از مقاله زیبای شما در *Berichte* دریافتیم که شما در تفکیک پروپیلن‌دی‌آمین موفقتر از ما بوده‌اید. حال از شما اجازه می‌خواهم که از پروپیلن‌دی‌آمین فعال در بررسی ترکیبات:



که قبلاً ۵ سری غیرفعال آن را به دست آورده‌ایم، استفاده کنیم.»

فهرست بخشی از ترکیبات Co(III) در دسترس ورنر که خود به خود تبلور کنگلومرای می یابند.



شکل ۱۰. سیمای فضایی  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Cl}$   $\Delta(\delta\lambda)-(+)$  پارامترهای مورد نظر:  $\text{Co}-\text{N}1=1.962(3)$ ,  $\text{Co}-\text{N}2=1.960(3)\text{Å}$ ,  $\text{Co}-\text{N}3=1.976(4)$ ,  $\text{Co}-\text{N}4=1.959(3)\text{Å}$ ,  $\text{Co}-\text{N}5=1.924(4)$ ,  $\text{Co}-\text{N}6=1.925(4)\text{Å}$ .  
زوایای پیچشی:  $\text{N}1-\text{C}1-\text{C}2-\text{N}2=42.59^\circ$ ,  $\text{N}3-\text{C}3-\text{C}4-\text{N}4=-40.30^\circ$ .

مناسب است. این شکل رابطه بین کاتیون‌ها و آنیون‌ها را نیز نشان می‌دهد، که نزدیکترین تماس بین آنها، همان‌طور که انتظار می‌رود، بین یونهای  $\text{Cl}^-$  واتمهای هیدروژن آمینو است.

#### نتیجه

این نکته از نظر تاریخی مهم و جالب است که گروههای گزیده ترکیبات کبالت که در جدول فهرست شده و کلیه آنها در دسترس ورنر بوده است، خود به خود به صورت کنگلومراهای بلوری تفکیک می‌شوند. دلیل انتخاب آنها این است که متعلق به طبقه‌ای هستند که شکل تازه شناخته شده‌ای از نامتقارنی را به نمایش می‌گذارند و به عنوان «clavic» (از لغت لاتین به معنای پره یا اهرم) نامگذاری شده‌اند و معلوم شده است که مسبب تعداد فوق‌العاده زیادی از تفکیکهای خود به خود مواد حامل گروههای استخلافی یا لیگاندهای پره‌مانند هستند، مثل ترکیبات  $\text{NO}_2$ - که به عنوان نمونه‌های ۱ تا ۶ در جدول آمده است.

آیا ورنر در مورد تفکیکهای خود به خود فرصت را از دست داد؟

ببینیم واقعیتها چه بودند:

(۱) ورنر با کاربرد روشهای فیزیکی در کارهایش بیگانه نبود. شاهد این مدعا، به عنوان مثال، استفاده او از روشهای رسانایی و اندازه‌گیریهای نوری (قطبش سنجی) است. روش اخیر کفایت می‌کرد تا ثابت شود که وقتی یک بلوراناتیومری از یک کنگلومرا انتخاب و مجدداً حل شود، می‌تواند چرخشی در نور قطبیده ایجاد کند. این آزمایش قبلاً در ۱۸۵۰ به وسیله پاستور اجرا شده بود. پاستور نشان داده بود که اگر یک بلور  $\text{NaNH}_4\text{tartrate} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  از یک کنگلومرا برداشته شود و دوباره حل گردد، محلول حاصل پرتو نور قطبیده را می‌چرخاند. علاوه بر این، پاستور کاربرد زاویه‌سنج نوری به منظور تشخیص بلورهای چپ‌بر و راست‌بر، به دلیل حضور وجوه همی‌هدرال (شکل ۱۲)، را نیز نشان داد.

گروه فضایی	ساختار هندسی	فرمول	ردیف
$P2_12_12_1$	سیس دی‌نیترو	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_4]\text{NO}_2$	۱
$P2_12_12_1$	ترانس دی‌نیترو	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_4]\text{NO}_2$	۲
$P2_12_12_1$	مر	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_3]$	۳
$P2_12_12_1$	ترانس-دی- $\text{NH}_2$	$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_2)_2]$	۴
$P2_12_12_1$	ترانس-دی- $\text{NH}_2$	$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_2)_2]$	۵
$P2_1$	سیس دی‌نیترو	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Cl}$	۶
ناشناخته‌اند	...	$[\text{Co}(\text{oxalate})(\text{en})_2]\text{X}$	۷
$P2_12_12_1(?)$			

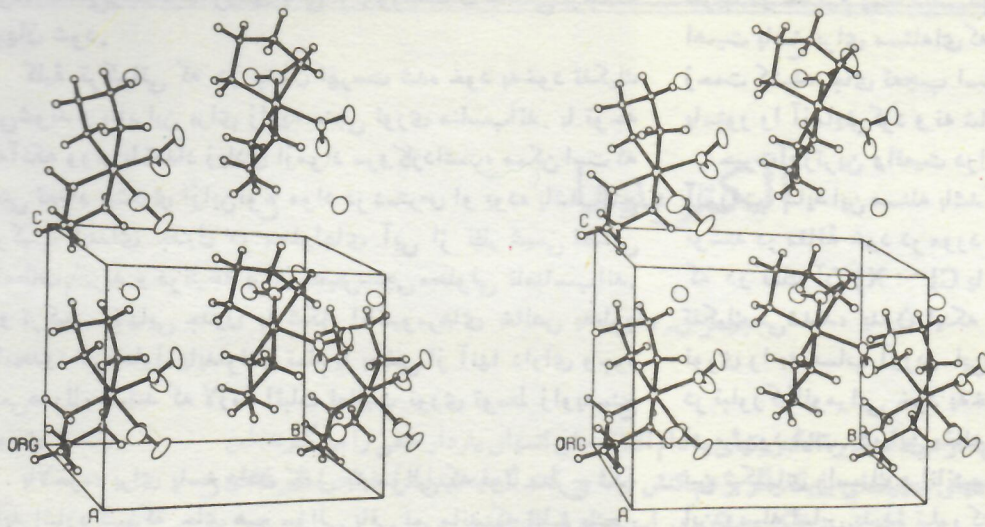
الف) واقعیت انحلالپذیری بیشتر نمک راسمیک  $\text{X}=\text{Br}$  نسبت به انانتیومرها از سال ۱۹۱۴ برای ورنر مشخص شده بود.

ب) به طور دقیق باید بگویم، گروه فضایی این ماده برای هر یک از هالیدهای آن که از آزمایشهای تبلور کنگلومرای به دست آمده، ناشناخته است. آآکی و همکاران او، ساختمان و آرایش مطلق بر مید آن را تعیین کردند، در حال کاتیون آنها بایک عامل خارجی قبلاً تفکیک و بعد به بر مید تبدیل شده بود. از آنجا که گروه فضایی بلورهای به دست آمده از تبلور کنگلومرای اجباراً نباید همشکل با بلورهای به دست آمده از انانتیومر خالص پیش تفکیک شده باشد، لذا گروه فضایی در مورد قبلی ممکن است  $P2_12_12_1$  نباشد.

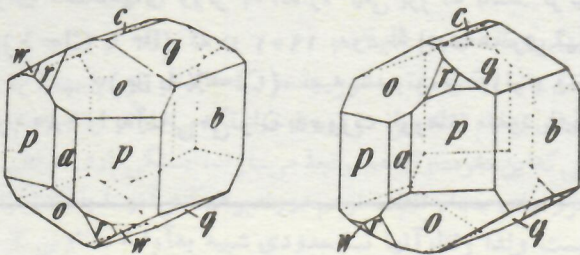
کاتیون نشان داده شده در شکل ۱۰، که آن را در طول خط دید نمایش می‌دهد، بر واقعیتهای شیمی فضایی زیر تاکید دارد: (۱) اتیلن‌دی‌آمین فوقانی  $lel(\text{N}1-\text{C}1-\text{C}2-\text{N}2)$  است، در حالی که پایینی  $ob^*(\text{N}3-\text{C}3-\text{C}4-\text{N}4)$  است، (۲) توصیف کاربرد اپتیک مناسب این کاتیون  $\Delta(\delta\lambda)$  است و (۳) پیوندهای هیدروژنی داخل مولکولی بین اتمهای اکسیژن نیترو و لیگاندهای  $\text{NH}_2$ -محوری وجود دارد، به طوری که هر گروه نیترو یک پیوند کوتاه و یک پیوند بلند دارد (یعنی:  $\text{H}8 = 2.483$ ؛  $\text{H}10 = 0.1$ ؛  $\text{H}1 = 2.319$ ؛  $\text{H}15 = 2.340$ ؛  $\text{H}16 = 0.3$ ؛  $\text{H}1 = 2.789 \text{Å}$ ) بنابراین صورتبندیهای گروههای نیترو را مانند دو پره مسطح با جهت‌یابی مشخص برای یک زوج انانتیومر، می‌توان در نظر گرفت، زیرا، به محض اینکه گروههای جهت‌دار  $\text{NH}_2$ -تصویرآینه‌ای می‌شوند، لیگاندهای نیترو با هدایت پیوندهای هیدروژنی از آنها پیروی می‌کنند. در نتیجه این گروههای نیترو پره‌مانند، شکل ویژه‌ای از بی‌تقارنی را به کمپلکس‌های سیس-دی‌نیترو می‌دهند که به عنوان مثال در کمپلکس‌های مشابه سیس-دی‌هالوآنها وجود ندارد.

تجمع مولکولها در سلول واحد در شکل ۱۱ نشان داده شده است. این شکل کاتیون را در جهت‌یابیهای مختلفی ترسیم می‌کند که هر کدام برای مشاهده جزئیات شیمی فضایی قطعات مختلف آن

\* در لیگاند اتیلن‌دی‌آمین که مسطح نیست و شکل پیچشی (کج) دارد، اگر پیوند C-C آن با محور درجه ۳ کاتیون موازی باشد، اصطلاحاً شکل  $lel$  و اگر مورب باشد شکل  $ob$  حاصل می‌شود. م.



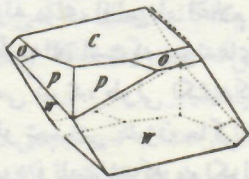
شکل ۱۱. تجمع  $[Co(NO_2)_3(en)_3]Cl$  - ۵۸۹ (+).



(-)

(+)

انانتیومر

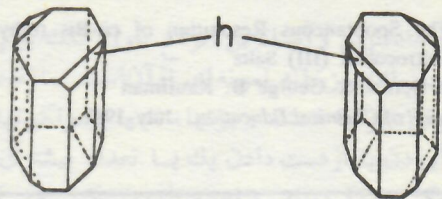


راسمات

شکل ۱۳. بلورهای (-), (+), و (±) - تراهدروباراتولوکونینال دین، بر طبق ترسیم و ج. پاپ و ا. م. ریچ [J. Chem. Soc. 1899, 75, 1093].

داشته باشد.

(۳) بالاخره در آن زمان همانند امروز دانشگاه زوریخ و دانشگاه فنی (ETH) در زوریخ از مراکز مهم کانی شناسی و بلورشناسی اروپا بودند. در زمان ورنر، استاد کانی شناسی و سنگ-شناسی در هر دو مؤسسه، اولریچ گروبنمان (۱۸۵۰-۱۹۲۴)



شکل ۱۲. تارترات آمونیوم سدیم - چپ و راست بر توصیفی باستور. در صورت نبودن وجوه همی هدرال مثل h، انانتیومری بلورها از ظاهر آنها قابل تشخیص نبود. Pasteur, L. Ann. Chim phys, 3rd Series, 1850, 28, 56.

(۲) در ۱۸۹۳، کیپینگ<sup>۱</sup> و پاپ<sup>۲</sup> اولین طریق سنتز پربهره و معتبر کلو- و برموکامفرسولفونیک اسیدها را منتشر کردند. آنان این اسیدها را به شکل فعال نوری و خالص جدا کرده بودند تا به عنوان عوامل تفکیک کننده کیرال به کار برند. چند سال بعد آنها ثابت کردند که برای بعضی از تفکیکها کامفرسولفونیک اسیدها بر تارتاریک اسید ارجحیت دارد. ورنر و کینگ بالاخره موفق به جداسازی یک کمپلکس کبالت (III) هشت وجهی با یکی از واکنشگرهای پاپ و همکارانش شدند. پاپ یکی از معتقدان بزرگ کاربرد زاویه-سنج نوری به عنوان وسیله ای برای تشخیص بلورهای چپ بر و راست بر از بلورهای راسمیک بود.

به عنوان نمایشی تصویری، شکل ۱۳ را ببینید. یکی دیگر از دستاوردهای آن زمان پاپ و پیچی<sup>۳</sup> تفکیک اولین ترکیب نیتروژن چهارپیوندی فعال نوری بود. در این مورد نیز آنان از زاویه سنج نوری برای اثبات ادعای خود مبنی بر تفکیک کاتیونهای راست بر و چپ بر - $\alpha$ -بنزیل فنیل متیل آمونیوم به وسیله بروموکامفرسولفونیک اسید، استفاده کردند. اگر علاقه مادام العمر ورنر را به شیمی آلی نیتروژن در نظر بگیریم، به نتیجه ای جز این نخواهیم رسید که او بایستی از روشهای باستور و پاپ و پیچی که فوقاً آمد، آگاهی

1. Ulrich Grubenmann

1. Kipping 2. Pope 3. Peachey's

بود، که می‌رفت تا به زودی یکی از بلورشناسان هندسی برجسته جهان شود.

کلیهٔ ترکیباتی که در جدول فهرست شده خود به خود تفکیک می‌شوند و بنابراین برای زاویه سنجی نوری مناسب‌اند. با توجه به آنکه ورنر با تعداد زیادی از مواد سروکار داشت، ممکن است که حتی تعداد بیشتری از این نوع مواد در دسترس او بوده باشد. پنج ترکیب ابتدای جدول در محلولهای آبی از نظر شیمی فضایی انعطاف‌پذیرند و در نتیجه برای قطبش‌سنجی محلولی نامناسب‌اند. دو ترکیب انتهایی جدول به شکل انانتیومرهای خالص به طور نامحدود در محلول پایدارند. تمام یا بعضی از آنها دارای وجوه هم‌هدرال هستند که لازمهٔ اثبات فعالیت نوری توسط زاویه‌سنج نوری است.

بالاخره، برای پاسخ دادن کامل به سؤالی که فوقاً مطرح شد، باید اشاره کنیم که جای هیچ سؤالی باقی نمی‌ماند که قطبش‌سنجی نوری محلولهای آبی تهیه شده از بلورهای بزرگ، دستچین شده از کنگلومراهای بلوری، می‌بایست دامنهٔ چرخشی را ایجاد کند که برای دستگاههای ورنر به اندازهٔ کافی بزرگ باشد. ترکیبهای  $\text{Co}(\text{Br} \text{ یا } \text{Cl}=\text{X})_6$  که در ۱۹۰۱ به وسیلهٔ ادیت همفری تهیه شد و ترکیب  $\text{Co}(\text{Br} \text{ یا } \text{Cl}=\text{X})_7$ ، تهیه شده توسط ورنر و ویاموس در ۱۸۹۹ را به آسانی می‌توان به صورت بلورهای منفرد با وزنه‌های

تقریباً در حد گرم رشد داد. در نتیجه با توجه به سادگی فرایند و اهمیت پاسخ برای مسئله‌ای که ورنر نزدیک به ۱۴ سال برای آن زحمت کشید، جای تعجب است که چرا نه ورنر تجربهٔ مشهور پاستور را آزمایش کرد و نه شاگردان او.

حیرت‌آورترین واقعیت در این گزارش همان طور که قبلاً شرح آن رفت، شاید این مسئله باشد که ورنر برای اولین بار و به صورت نوشته در مقالهٔ خود در مورد نمکهای  $[\text{Co}(\text{oxalate})(\text{en})_2]\text{X}$  که دو نمک آن ( $\text{Br}^-$  یا  $\text{Cl}^-$  :  $\text{X}$ ) در مقابل چشمان تیزبین او تفکیک می‌شدند، بدون اینکه او متوجه شود، احتمال ایزومری نوری را به حساب آورد. این واقعیت که او اصول انحلال‌پذیری در تبلور کنگلومرای خود به خود را دریافته بود از مقالهٔ ۱۹۱۴ او مشهود است. در این مقاله اختلافهای بزرگ در انحلال‌پذیری بین شکل‌های راسمیک و انانتیومری برمی‌دهای ۷ را نشان داد و به این وسیله اساس پدیدهٔ تبلور کنگلومرای را روشن کرد.

ترجمهٔ اعظم رحیمی

- The Spontaneous Resolution of *cis*-Bis (ethylenediamine) dinitrocobalt (III) Salts  
Ivan Bernal & George B. Kauffman  
*Journal of Chemical Education*. July 1987

## آیا حق با ککوله بود؟



شکلی طنزآلود از اندیشه‌های اصلی ککوله.

«مرسوم»، به دست می‌دهد.

روش VB اصلاح شده این برتری را دارد که توصیف دقیقی در مورد حالات برانگیختهٔ بنزن در اختیار می‌گذارد که فاقد توصیفی قانع‌کننده با استفاده از نظریهٔ MO بوده است. این محققان محاسبات مشابهی در مورد ترکیبات آروماتیکی دیگر از جمله فوران، تیوفن، پیریدین و سیکلوبوتادیان انجام داده‌اند و نتایج قابل مقایسه‌ای به دست آورده‌اند.

ترجمهٔ ار.

- *Education in Chemistry*. July 1987

به ندرت اتفاق می‌افتد که دانشمندان به عقایدی بازگردند که مدت‌ها قبل کنار گذاشته شده است. اما این درست همان چیزی است که اینک در شیمی آلی رخ داده است.

زمانی که ککوله برای اولین بار اعلام داشت که تشکیل پیوند در حلقهٔ بنزن به گونه‌ای است که پیوندهای یگانه و دوگانه به طور یک در میان قرار می‌گیرند، طولی نکشید که دانشمندان به آن شک کردند، زیرا رفتار شیمیایی بنزن حاکی از داشتن پیوندهای دوگانه معمولی نبود و ثابت شد که مولکول، یک شش‌ضلعی کامل است، در حالی که پیوند دوگانه بایستی کوتاهتر از پیوند یگانه باشد.

بنابراین فکر هیبریدهای دزدانسی بروز کرد و شیمی‌دانان شروع به گفتگو دربارهٔ الکترونها نامستقر کردند. این مدل بر تفکر جاری بر شیمی آلی غالب است. اما پژوهشهای اخیر حاکی از این است که پیوندهای یگانه و دوگانه یک در میان ممکن است توصیف دقیقتری باشد.

دیوید کوپر، ژوزف گرات و ماریو ریموندی، به ترتیب از دانشگاههای لیورپول، بریستول و میلان، انرژی مولکول بنزن را با استفاده از روش اوربیتال مولکولی (MO) هوکل (روش مرسوم) که به‌ایدهٔ الکترون نامستقر منجر می‌شود) و یک روش اصلاح شده پیوند ظرفیت (VB) محاسبه کردند. روشی را که این محققان با استفاده از توابع موجی جفت شدهٔ اسپین اتخاذ کردند؛ منجر به این نتیجه‌گیری شد که روش VB اصلاح شده (نزدیک به پیوندهای مستقر ککوله) انرژی پایمتتری نسبت به مدل نامستقر