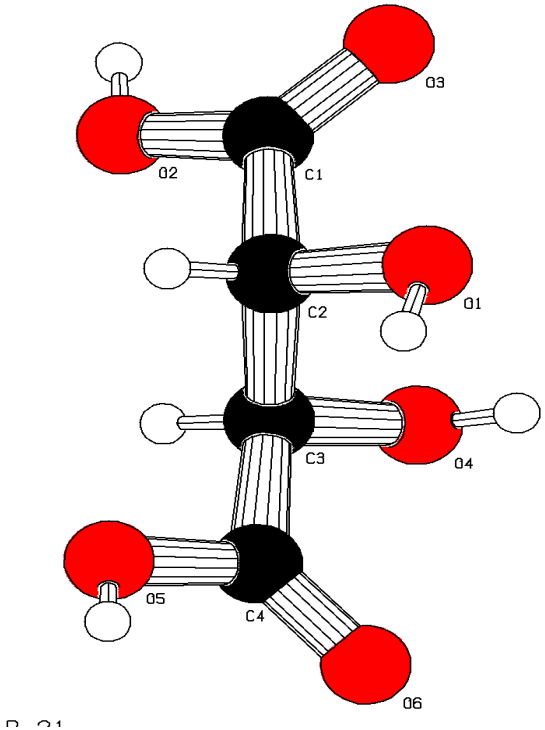
Johannes M. Bijvoet (1892-1980)
Een van de *net-niet* Nobelprijs winnaars



(+)-Wijnsteenzuur

Artemisia Vulgaris

Ton Spek (emeritus)
Kristal- en Structuurchemie
Bijvoet Center for Biomolecular Research

Utrecht,10 Sept. 2014

Rontgenkristallografie & Bijvoet

- 2014 is door de UNESCO uitgeroepen tot het jaar van de kristallografie
- Het is 100 jaar geleden dat het met behulp van Rontgenstralen mogelijk werd om met 100 miljoen maal vergroting naar moleculen te kijken (Max von Laue, Vader & Zoon Bragg)
- Hiermee werd het mogelijk de werking van materialen en biologisch belangrijke moleculen zoals farmaca, eiwitten en DNA te begrijpen
- Bijvoet was een van de pioniers (docent & wetenschapper) op dit gebied en de ‘vader’ van de kristallografie in Nederland
- Hij is verscheidene malen voorgedragen als Nobelprijs kandidaat, o.a. door de Nobelprijs winnaar Sir Laurence Bragg en de tweevoudige prijswinnaar Linus Pauling

From a letter by L.Pauling to W.L.Bragg (Dec 15, 1959)

…

With respect to X-ray diffraction and chemistry, I have a proposal to make to you, and I should be glad to have your opinion about it. I should like to nominate Dorothy Hodgkin and J.M. Bijvoet for a Nobel Prize in chemistry, to be devided between them. The award would be for their use of X-ray diffraction in the solution of chemical problems, the determination of the structure of penicillin and cobalamine, in the case of Dorothy Hodgkin, and the determination of the correct absolute configuration of asymmetric molecules, in the case of Bijvoet. Would you support this nomination ?

...

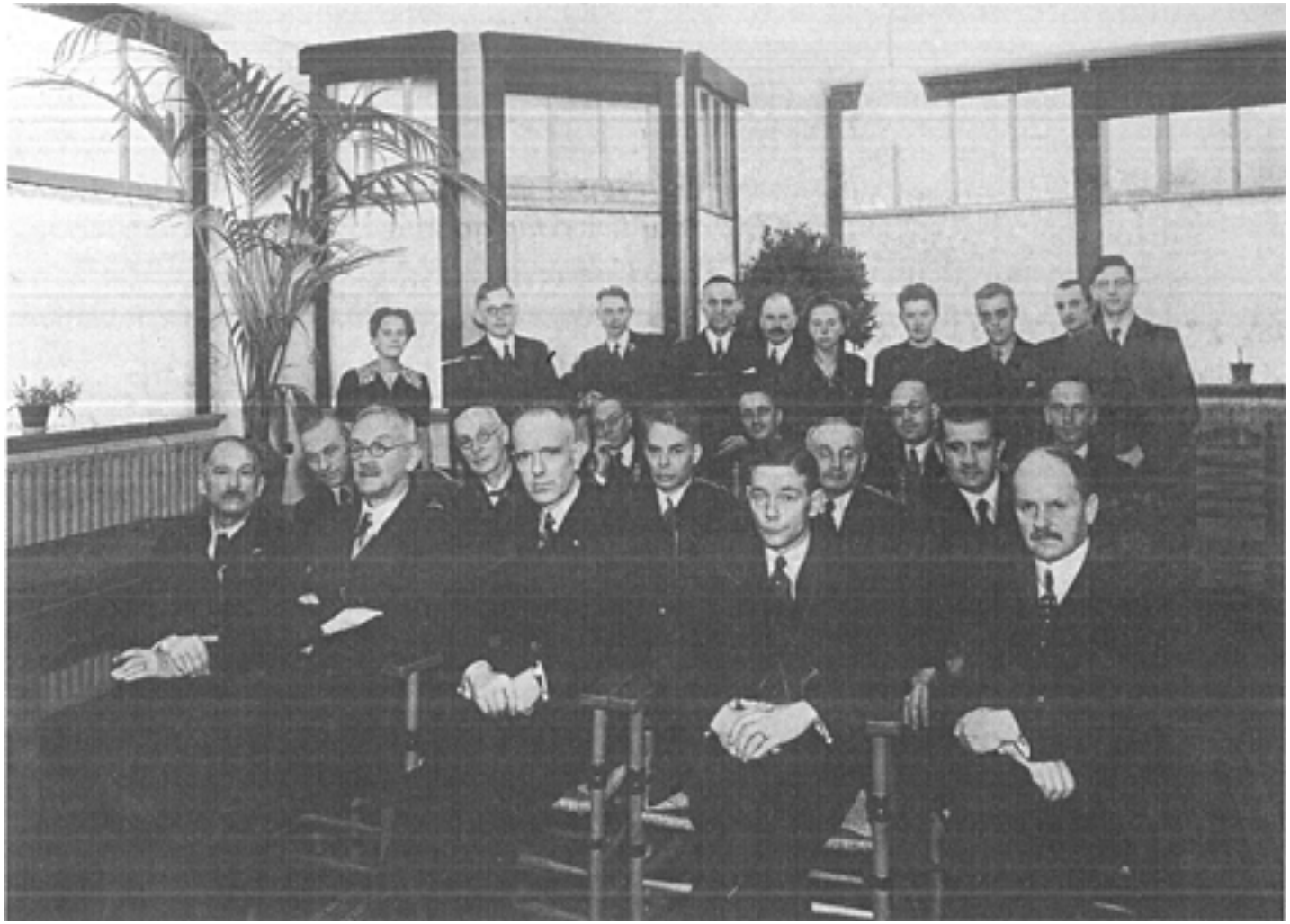
Note: Dorothy Hodgkin received the Nobel prize in 1964

Note: Cobalamine = Vitamine B12

Johannes M. Bijvoet

- Bijvoet werd in 1892 in Amsterdam geboren uit niet-academische ouders
- Basisschool 1897-1903 & HBS 1903-1908
- Grieks & Latijn (nodig voor Universitaire studie) 1908-1910
- Chemie studie aan de Univ. van Amsterdam (1910-1919) onderbroken door militaire dienst (1914-1918)
- Assistent Anorg. Chemie (A'dam, Prof. A. Smits) 1919-1928 (start van onderzoek met Rontgenstralen naar aanleiding van de NaCl structuur controverse tussen fysici en chemici)
- Proefschrift 1923 over de structuur van Li en LiH
- Benoeming tot lector in Amsterdam (1929-1939)
- Professor in de Algemene en Anorganische Chemie in Utrecht (1939 – 1962) – Emeritaat op 70 jarige leeftijd, overleden 1980

Amsterdam: A.Smits J.M.Bijvoet



Bijvoet

Kogl

Utrecht, 1943

1952-1973: Laboratorium voor Kristal & Structuurchemie (linkerhelft woonhuis Bijvoet))

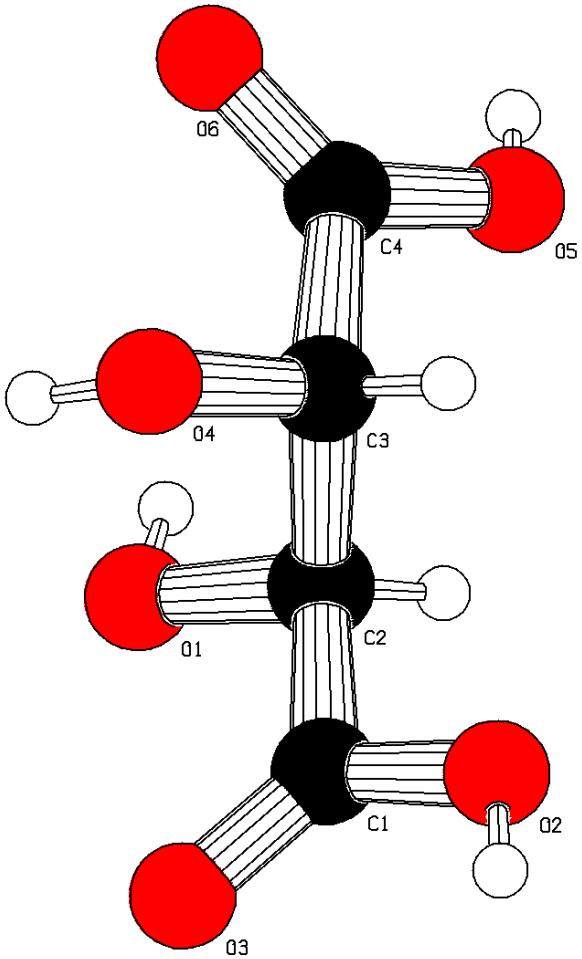
Absolute Configuratie

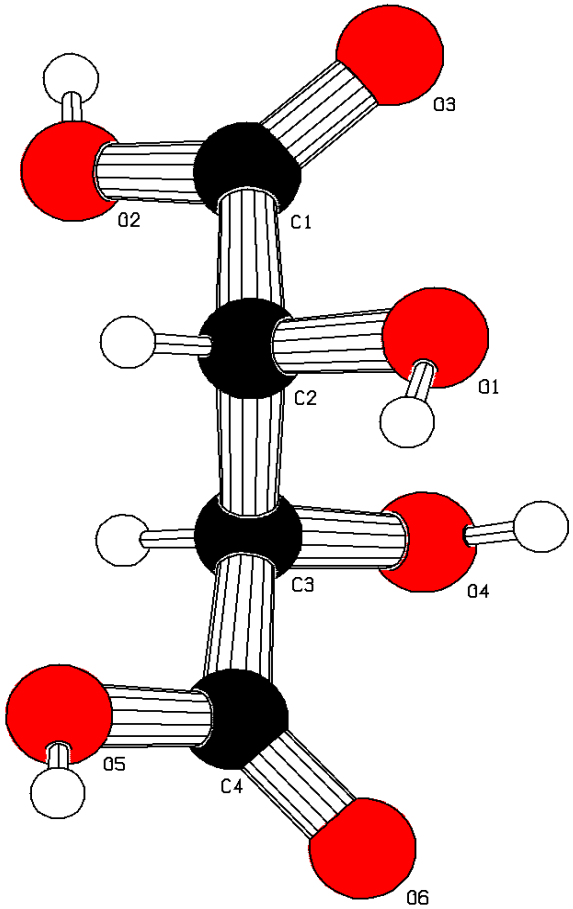
- Veel voorwerpen komen voor in spiegelbeeld paren, bijvoorbeeld de linker en de rechter hand
- Van veel moleculen komt alleen een van de twee vormen voor in natuurstoffen (aminozuren, suikers, eiwitten, DNA etc.)
- De collega organische chemie van Bijvoet, Prof. Kogl, had een theorie dat de niet natuurlijke aminozuren de oorzaak van kanker zou kunnen zijn
- Dit was de aanleiding voor het onderzoek van Bijvoet en medewerkers (Peerdeman en van Bommel) tot het bepalen van de absolute configuratie van moleculen (tot dan toe geacht onmogelijk te zijn)

Spiegelbeeld Slakken

Soms is op een strand slechts 1 schelpvorm te vinden

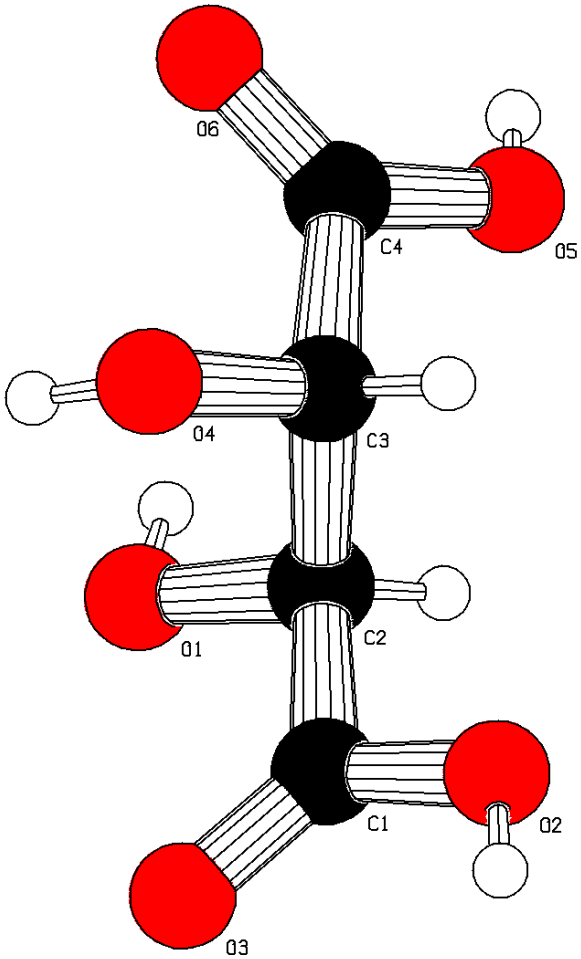
Absolute Configuratie (alleen een vorm in de natuur)

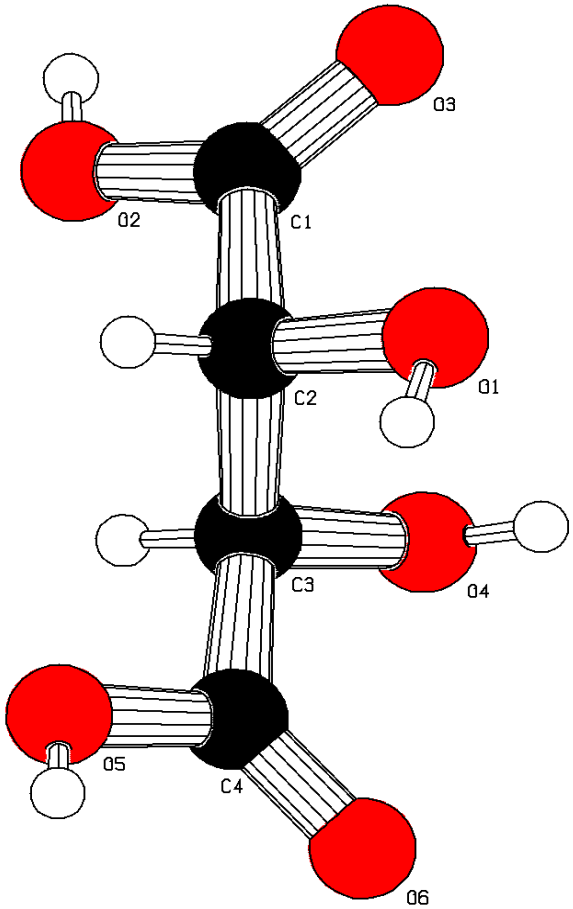




Twee spiegelbeeld vormen van wijnsteenzuur mogelijk
De ene vorm draait gepolariseerd licht linksom, de andere rechtsom
? Welke structuur behoort bij de rechtsom draairichting ?

Absolute Configuratie





Voor 1951 (-)-Wijnsteenzuur (+)-Wijnsteenzuur Fischer (Arbitrair)
Na 1951: (S,S)-(-)-Wijnsteenzuur (R,R)-(+)-Wijnsteenzuur Bijvoet (Experiment)

(Pepinski) Pennsylvania State College 1950 (travel by ship)
Eerste melding absolute structuurbepaling Na,Rb-(+)-tartrate

TABLE I

Comparison of the intensities of reflections *hkl* and $\overline{hkl}$ in the case of Na-Rb tartrate. $4H_2O$ and ZrKα-rays

Calculated			
hkl	I_{hkl}	$I_{\overline{hkl}}$	Observed
1 4 1	361	377	?
1 5 1	337	313	?
1 6 1	313	241	>
1 7 1	65	78	<
1 8 1	185	148	>
1 9 1	65	46	>
1 10 1	248	208	>
1 11 1	27	41	<
2 6 1	828	817	>
2 7 1	18	8	>
2 8 1	763	716	>
2 9 1	170	166	?
2 10 1	200	239	<
2 11 1	159	149	?
2 12 1	324	353	<

Qualitative

Long Exposures

Unstable
X-Ray Sources

1951

(*Reprinted from Nature, Vol.* 168, *p.* 271, *August* 18, 1951)

-272

DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF OPTICALLY ACTIVE COMPOUNDS BY MEANS OF X-RAYS

By Prof. J. M. BIJVOET, A. F. PEERDEMAN
AND
A. J. van BOMMEL
van 't Hoff Laboratory, University of Utrecht

J. H. VAN 'T HOFF extended the structural formulæ of organic chemistry to include spatial configuration ("La chimie dans l'espace" (1874), the aliphatic carbon atom with hydrogen or other atoms at the corners of a tetrahedron surrounding it). X-ray analysis has determined the exact configurations and the interatomic distances accurately to within a hundredth of an angstrom unit.

Optically active compounds are not superimposable and are the inverted image of each other. Now it is a remarkable fact that while all details of such configurations can be determined, it yet remained unsolved, whether model or inversion corresponds with a given—say the dextrorotatory—compound. Our present investigation was concerned with this question.

It is impossible to determine absolute configurations by chemical means, which show only the relationship between different structures. These relationships would not alter in any respect if every optically active compound should possess its inverted configuration. Absolute configurations—introduced for the sake of expressing relationship—were based on mere convention. Emil Fischer attributed the configuration of Fig. 2*b* to natural, dextrorotatory, tartaric acid—with an even chance that this choice would fit the real situation.

Of the physical methods of determining absolute configuration, the theoretical calculation of the rotatory power is the most obvious and that most studied; hitherto, the results, however, have lacked conclusiveness. Recently, a discussion of the relation between crystal structure and face development has been put forward. As to the X-ray method, X-rays are not supposed to be able to determine absolute configuration as they measure the interatomic distances, which do not differ for model and inversion. This condition may be illustrated by the simple

The First page
of the famous
1951 Article
in Nature
-
E. Fischer
with his arbitrary
convention of
absolute structure
turned out to
have made by chance
the correct choice
-

Elected President of the IUCr 1951-1954

IUCr Paris, 1954 with Harker

Madrid 1956 with wife

RÖNTGENANALYSE VAN KRISTALLEN

DOOR

Prof. Dr. J. M. BIJVOET Dr. N. H. KOLKMEIJER
Van 't Hoff-Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht

Dr. C. H. MacGILLAVRY
Laboratorium voor Algemene Chemie, Universiteit van Amsterdam

2e DRUK

D. B. CENTEN'S UITGEVERS-MAATSCHAPPIJ N.V.
AMSTERDAM (C.)
1948

kristalrooster trillingen met grote golflengte in het algemeen groter amplitudo hebben dan die met kleine. In het reciproke rooster liggen punten, die lange storingsgolven representeren dichter om het ongestoorde roosterpunt. Om een reciprook roosterpunt neemt dus het gewicht af met toenemende afstand van het roosterpunt. Opmeting dier hoven, dus der kristalverstrooiing bij straalrichtingen iets afwijkend van die der optimum reflectie, geeft gegevens voor het berekenen der amplitudines dier warmtegolven in afhankelijkheid van hun voorplantingsrichting in het kristal. Dit opent de mogelijkheid elastische constanten uit diffractiemetingen te bepalen, daar immers de amplitudines der warmtegolven met de elastische constanten samenhangen.

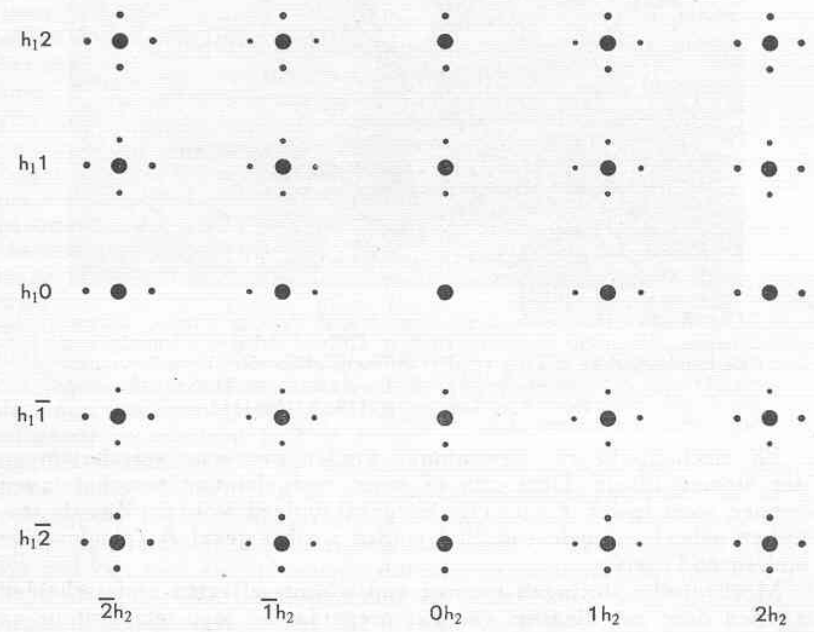


Fig. A. 25. Fourier-afbeelding van een twee-dimensionaal rooster, gestoord door twee longitudinale modulerende golven, één in de x, en één in de y-richting; het gewicht der satellieten is evenredig met h_1, resp. h_2.

Fig. 26 toont het diffractie-effect van deze door de warmtebeweging veroorzaakte „hoven". Het stilstaande kristal werd belicht met straling uit een buis met koper anode. De scherpe stippen zijn de gewone reflecties van een Laue-diagram, dus uit de witte straling geselecteerd. Deze reflecties ziet men niet extra verbreed, daar het gewicht in de hof veel geringer is dan die van het reciproke roosterpunt zelf. Loopt nu echter de uitbreidingsbol der karakteristieke straling dicht langs een reciprook roosterpunt, dus door de hof der warmtegolven, dan

Levenslange Interesses

– Wandelen

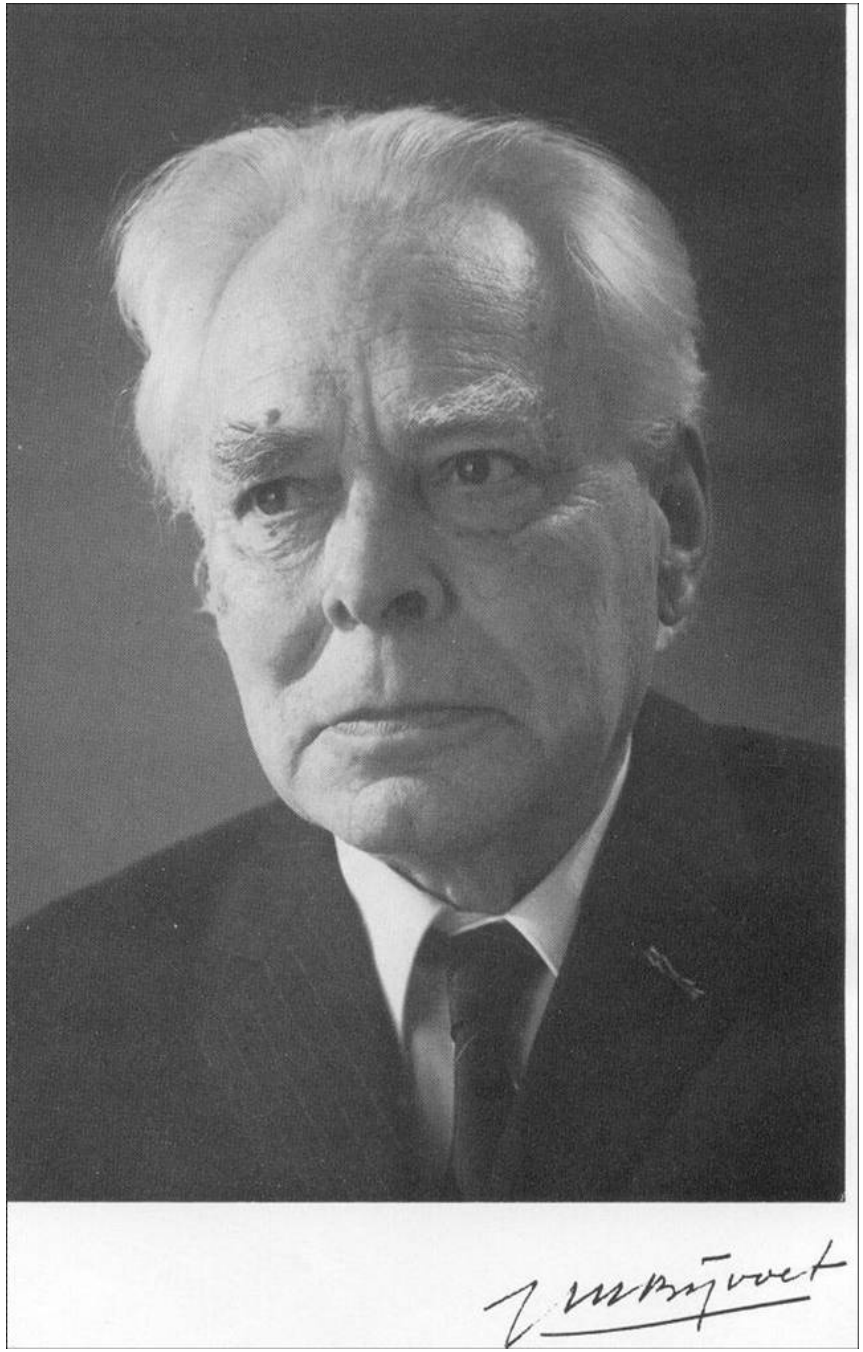
– Onderwijs
(Stel een vraag)

– Thermodynamica
(1914-1918 studie)

– Muziek (Mozart)
(Musiseren met gasten
en medewerkers)

– Kristal Verzameling
(Crystal Palace)

– Cats
(aanwezig bij tentamens)



Bijvoet 1973

– Bijvoet verhuisde na zijn emeritaat in 1962 naar oost-Nederland. Dat was ook het jaar dat ik mijn scheikunde studie in Utrecht begon.
– Bijvoet werd opgevolgd door zijn leerling A.F. Peerdeman, daarna J. Kroon (ook een Bijvoet leerling).
– Bijvoet behield een *pied-a-terre* in het lab voor zijn regelmatige bezoeken aan Utrecht: Onze studentenkamer in het lab had de dubbelfunctie van slaapkamer.