

Тем временем

1939 г.



***10 марта 1939 года – начало
регулярного телевизионного вещания в СССР***

В 1933 году к власти в Германии приходит фашистская партия во главе с Гитлером. В мире стали разрастаться очаги войны вокруг тоталитарных государств-агрессоров Германии, Италии и Японии. 1 сентября 1939 года Германия напала на Польшу: началась вторая мировая война.

В предвоенный период в ведущих странах мира происходила важная структурная перестройка экономики: старые отрасли приходили в упадок или испытывали трудности, но упадок одних восполнялся ростом новых отраслей. Капиталистический мир продолжал технологический переворот и развивал вширь вторую промышленную революцию, начавшуюся в еще начале XX века. В начале 20 – х гг. появилась регулярная гражданская авиация. В 30 – е гг. получило развитие звуковое кино, а затем и производство цветных фильмов. Широко распространились электрическое освещение, трамвай и автомобиль, лифт, пылесос, холодильник, средства звукозаписи. Значительно увеличились тиражи газет и журналов. Но экономический подъем был прерван с началом второй мировой войны.

Большое значение имели успехи химической науки (прежде всего в области создания искусственных материалов). Важные открытия были сделаны в области генетики. Появилась возможность победы над многими ранее неизлечимыми болезнями. 20-е годы отмечены успехами в психиатрии, социальной психологии (З. Фрейд). Были открыты витамины, гормоны, электрическая природа нервного импульса.

Технический прогресс вызвал интерес к достижениям науки. Теория относительности Эйнштейна изменила представления о пространстве и времени и поставила человечество перед человечеством ряд принципиально новых проблем – космических и атомных. Изменение представлений об основах мироздания оказало большое влияние и на искусство. В 20-е гг. расцветает возникшее на грани веков течение, получившее название «авангард». Авангардизм породил множество разнообразных направлений: абстракционизм, сюрреализм, супрематизм и другие.

В 1939 г. вышла в свет книга французского писателя и летчика Антуана Сент-Экзюпери «Планета людей», награжденная премией Французской академии. С началом второй мировой войны писатель вернулся за штурвал самолета. В разгар войны в 1943 году он пишет сказку «Маленький принц», наполненную удивительной добротой и любовью ко всему живому. 31 июля 1944 года Сент-Экзюпери совершал разведывательный полет из Северной Африки в сторону Средиземного моря. На аэродром он так и не вернулся.

В 1939 году в столице Мексики художник Альваро Сикейрос были создает грандиозные росписи клуба

профсоюза электриков. Живописец стал одним из основателем мексиканской школы монументальной живописи.

Портреты

Всеволод Александрович Измаильский



***Всеволод Александрович Измаильский
(1885–1973), Россия***

Русский химик Всеволод Александрович Измаильский родился в Вильно (Вильнюс) в 1885 году. В 1911 году окончил Высшую техническую школу в Дрездене, а в 1917 году – Петроградский университет. Занимался химией красителей. В 1913–1919 годы установил связь окраски вещества с промежуточным строением веществ-

ва, предвосхитив представления о мезомерии. С 1917 по 1936 год работал в Центральной научно-опытной лаборатории «Анилтреста». Одновременно занимался преподавательской деятельностью: с 1920 года в должности профессора Второго Московского университета, затем Московского индустриально-педагогического института им. К. Либкнехта. В годы войны преподавал в Томском университете, а с 1944 года был профессором на кафедре органической химии Московского городского педагогического института. В 1939 году предложил классификацию хромофорных групп на основе электронного строения.

Минимум знаний

1939 г.

Всеволод Александрович Измаильский предложил классификацию хромофорных групп и систем на основе их электронного строения

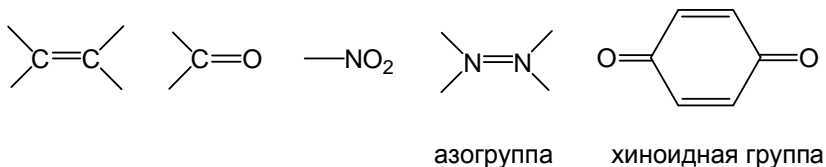
Возникновение теорий, устанавливающих зависимость цвета вещества от его строения, связано с развитием химии синтетических красителей. Первым промышленным синтетическим красителем была пикриновая кислота, которую в 1849 году начали использовать для окраски шерсти и шёлка. Но после взрыва на Манчестерской красильной фабрике в 1887 году применение её как красителя прекратилось. Первые синтетические анилиновые красители были получены в 1856 году: польский химик Я. Натансон синтезировал фуксин, а восемнадцатилетний сотрудник лаборатории Гофмана, английский химик Уильям Генри Перкин – мовеин, или анилиновый пурпур. Фуксин имел цвет фуксии, мовеин по цвету напоминал мальву (по-французски *mauve* – «мальва»). А в 1857 году Перкин вместе с отцом и братом организовали фирму по производству мовеина, составившего, несмотря на дороговизну, конкуренцию природным краси-

телям. С этих открытий началась химия анилиновых красителей.

Создание теории, связывающей цвет вещества с его строением, стало возможным только на основании структурной теории. В книге «Введение к полному изучению органической химии», изданной в 1864–1866 годах, в разделе «Цвет углеродистых веществ» Александр Михайлович Бутлеров высказал ряд мыслей о связи окраски со строением вещества. Бутлеров отметил, что соединения, содержащие группу NO_2 , обычно имеют жёлтый цвет. Бутлеров заметил также, что часто окрашенные вещества превращаются в бесцветные после присоединения водорода.

В 1869 году немецкие химики Карл Теодор Либерман и Карл Гребе синтезировали красный краситель ализарин, природный источник которого – корни растения марены. Синтетический ализарин оказался гораздо более дешёвым и вскоре вытеснил природный. Тогда же Либерман и Гребе высказали предположения о связи окраски вещества с его ненасыщенностью. Немецкий химик Отто Николаус Витт в 1876 году предложил хромофорную теорию, согласно которой цветность соеди-

нения обусловлена группировками атомов, содержащими двойные связи:



Эти группы были названы хромофорами (от греческих корней χρώμα – «цвет» и φόρος – «несущий»). Вещества, содержащие хромофоры, называют хромогенами. Если в молекуле хромогена содержатся также группы атомов $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, то окрашенное вещество имеет более интенсивную окраску и более глубокий цвет. Такие группы Витт в 1888 году назвал ауксохромами (от греческого αύξάνω – «расту, увеличиваю»). Сходные идеи высказывал русский химик Пётр Петрович Алексеев. В 1888 году немецкий химик Рудольф Хуго Ниецкий и независимо от него английский химик Генри Эдуард Армстронг предложили хиноидную теорию цветности, основываясь на наблюдениях, что большинство окрашенных соединений содержит хиноидную группировку атомов.

Русский химик Всеволод Александрович Измайльский в 1913–1919 годах разрабатывал проблему связи окраски органических веществ со строением их

молекул. На основании своих исследований он пришёл к выводу, что фактическое состояние молекул красителей является промежуточным между теми структурами, которые описываются классическими структурными формулами. Позднее такие промежуточные состояния были названы мезомерными. На основании электронных представлений о строении органических веществ в 1939 году Измаильский предложил систему классификации хромофорных групп.

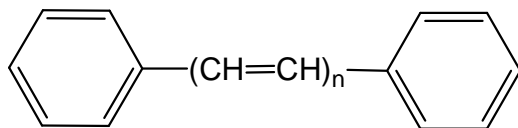
Развитие электронных представлений о строении вещества привело к объяснению цветности красителя взаимодействием света с его молекулами.

Солнечный свет представляет собой поток электромагнитных волн с разной длиной волны. Монохроматический (одноцветный) свет образован волнами с одной длиной волны. Если глаз человека воспринимает вещество как бесцветное, значит, оно пропускает все волны света. Если вещество отражает все волны света, оно видится глазу человека как белое, а если все волны поглощаются – цвет чёрный. Окраска веществ зависит от избирательного поглощения части лучей видимого спектра. Если глаз видит, например, красный цвет, значит, вещество отражает излучение с длиной волны в интер-

вале 600–760 нм, а остальное поглощает. Поглощение света приводит к возбуждению электронов молекул, потому что световое излучение несёт энергию. Чем больше длина волны поглощаемого света, тем меньше энергия излучения.

Для возбуждения электронов, находящихся в атоме в разных состояниях, требуется разная энергия. Электроны внутренних электронных слоёв настолько прочно связаны, что энергии видимого света для их возбуждения недостаточно. Для возбуждения валентных электронов требуется меньше энергии, но электроны σ -связей требуют больше энергии, и видимого света им тоже мало. Поэтому насыщенные соединения способны к поглощению в далёкой ультрафиолетовой области. Вещества, содержащие π -связи, бывают окрашены, потому что π -электроны требуют меньше энергии для возбуждения. Но особенно легко возбуждаются электроны сопряжённых двойных связей, и тем легче, чем длиннее цепь сопряжения. Когда в молекуле имеется сопряжённая система, происходит возбуждение не отдельных электронов, а всей системы. Для возбуждения такой системы требуется ещё меньше энергии, и молекулы, содержащие сопряжённые системы, погло-

щают в видимой области спектра. В зависимости от длины сопряжённой системы в молекуле окраска вещества углубляется.



В ряду углеводородов $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ окраска изменяется с увеличением числа n следующим образом:

$n = 1-2$	бесцветный
$n = 3$	жёлто-зелёный
$n = 4$	жёлтый
$n = 5$	оранжевый
$n = 6$	красно-оранжевый

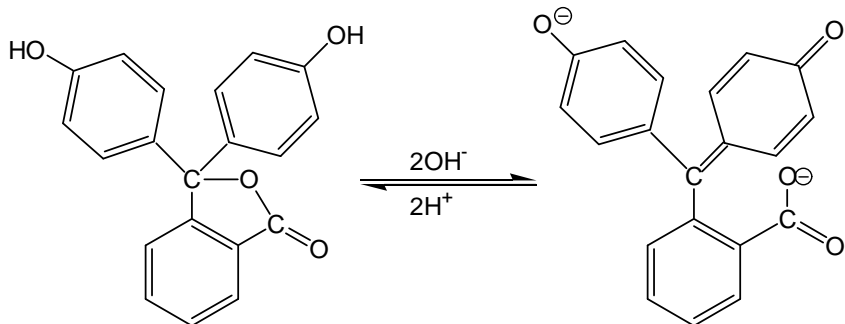
Чем больше сопряжённая система, тем меньше энергия требуется для возбуждения электронов, и тем больше длина волны поглощающего света.



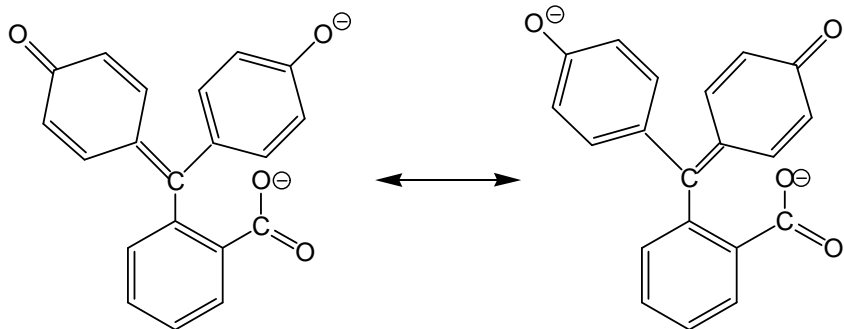
В молекуле каротина сопряжённую систему образуют 11 π -связей. Каротин имеет оранжевую окраску, потому что

сильно поглощает лучи видимого света в синей и фиолетовой области. Он придаёт окраску моркови, плодам манго и хурмы, яичному желтку. Само название «каротин» произошло от латинского *carota* – «морковь». У некоторых

Вещество обладает большим коэффициентом поглощения видимого света, если в сопряжённой хромофорной системе возникают положительные или отрицательные заряды. Это происходит, если на концах сопряжённой системы расположены электронодонорные или электроноакцепторные группы. Ауксохромные группы обладают неподделённой парой электронов, способной вступать в сопряжённую систему, и выступают донором электронов ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$). Это приводит к углублению окраски. Усилить окраску может, наоборот, группа-акцептор электронов (NO_2 , $\text{C}=\text{O}$). Молекулы, содержащие такие группы, легко поляризуются. Именно они поглощают свет в видимой части спектра. Проиллюстрировать зависимость цвета вещества от строения может сравнение структур неокрашенной и окрашенной форм фенолфталеина.

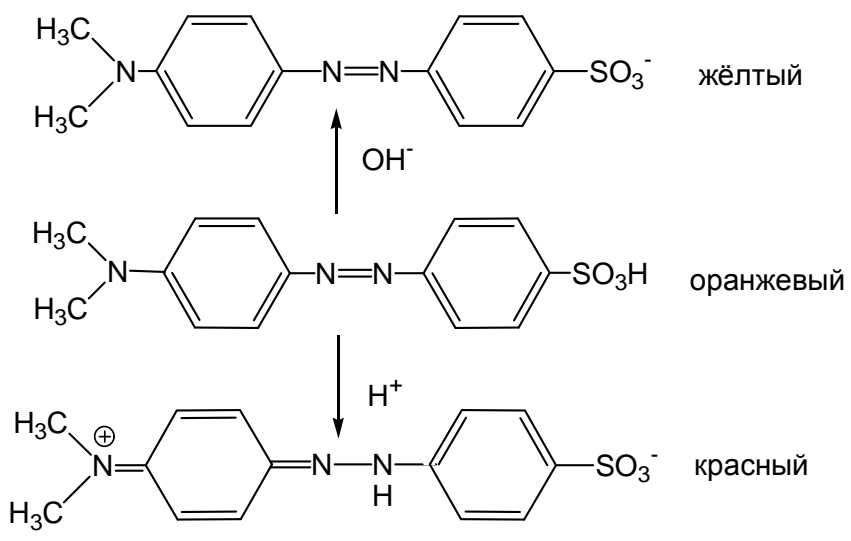


Неокрашенная форма – молекула фенолфталеина – существует в нейтральной и кислой среде. В ней нет единой сопряжённой системы. Добавление щёлочи вызывает изменение структуры: отщепляются два иона H^+ , образуется хиноидная группировка, которая объединяет бензольные кольца в единую сопряжённую систему, а к ней примыкают доноры электронов $-\text{O}^-$. Все эти изменения структуры приводят к появлению интенсивной малиновой окраски получившегося аниона. Таким образом, красителем могут быть ионы, содержащие сопряжённую систему (хромофор) и по крайней мере две группы атомов (ауксохромы), между которыми распределён заряд. Сопряжённая система предполагает делокализацию (равномерное распределение) заряда в частице, и её состояние является промежуточным между граничными структурами с локализованным зарядом:



Роль ауксохромов в появлении окраски вещества установил Всеволод Александрович Измаильский. В 1941 году он установил, что ауксохромные группы способствуют возникновению положительного или отрицательного заряда на всей молекуле или же способствуют появлению противоположных зарядов в разных частях нейтральной молекулы.

Окраска некоторых веществ изменяется в зависимости от среды раствора, если при этом происходит ионизация молекулы. Так, например, при взаимодействии молекулы метилового оранжевого с ионами H^+ или с ионами OH^- меняется структура, и соответственно меняется окраска:



Методические рекомендации

Материалы этой карточки можно использовать: при изучении органической химии в профильной школе в теме «Гибридизация атомных орбиталей углерода и пространственное строение молекул».

Сделай сам

Прочитайте и попробуйте

выполнить задание и ответить на вопрос

Красный пигмент плодов томата ликопин относится к природным соединениям группы каротиноидов. Он придаёт красную окраску помидорам, арбузам, розовым грейпфрутам и др. Ликопин можно также использовать как биологически активную добавку: он подавляет свободнорадикальное окисление, стабилизирует иммунную систему, нормализует уровень глюкозы в крови, липидный обмен, зрение, контролирует новообразование клеток. Извлечение ликопина из растений происходит с очень низким выходом (0,3 – 0,4 мг ликопина из 1 г сырья), поэтому ликопин очень дорог. Состав молекулы ликопина выражает формула $C_{40}H_{56}$, а название по систематической номенклатуре – *2,6,10,14,19,22,26,30-октаметил-дотриаконтатридекаен-2,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,29*. Составьте структурную формулу ликопина. Почему он имеет интенсивную окраску?

Что еще можно прочитать

Клещенко Е. «Евроген»: ученые, довольные жизнью. «Химия и жизнь», 2005, №8, с. 8–13.