Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Конкурс популяризаторов науки «Наука без границ-2022»

Номинация «Имена»

Научно – исследовательская работа

«Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф фон Байер и становление современной химии»

Выполнил: Ахметов Камиль Маратович

Студент 101 группы

КТК ФГБОУ ВО «КНИТУ»

г. Казани

Руководитель:

Преподаватель химии, к. п. н. Нахматулина А. Р.

Казань, 2021

Оглавление

Введение 3
Рождение и ранние годы 4
Дальнейшее образование 5
Исследования мочевой кислоты и барбитуратов 6
Шаг к избавлению от влияния британцев или изучение индиго и методов его получения 7
Материал-находка для инженера 10
Новый взгляд на строение циклических соединений 11
В дискуссию о бензоле вслед за Кекуле 12
Тайна красного красителя 12
Реакция Байера-Виллигера 13
Химическая школа господина Байера 13
Последние годы великого учёного 14
Заключение 15
Библиографический список 16

Введение

10 декабря 1905 года господин фон Байер был награждён Нобелевской премией по химии «За заслуги в развитии органической химии и химической промышленности благодаря работам по органическим красителям и гидроароматическим соединениям». Лично, к сожалению, присутствовать на награждении он не мог ввиду болезни. Он встал в один ряд с такими великими химиками, как Дмитрий Иванович Менделеев, Антуан Лавуазье, Якоб Хендрик Вант-Гофф и многими другими. Биографии великих людей интересуют многих и это неудивительно – это не только интересно, узнавать, как выдающаяся личность стала таковой, но и также можно подчерпнуть опыт из жизни этой личности.

Цель работы – изучить биографию Адольфа фон Байера и его вклад в науку.

В связи с этим были поставлены такие задачи, как:

1. Обзор и анализ источников о биографии Адольфа фон Байера;

2. Обзор и анализ источников об открытиях Адольфа фон Байера.

Методы исследования: анализ литературы, обобщение.

Актуальность работы заключается в том, что сейчас активно развивается наука, в частности, химия, некоторые положения которой были выдвинуты фон Байером. Также, он проводил исследования натуральных красителей, благодаря чему стало возможным производство их из дешёвого сырья и отпала необходимость выращивать чувствительные к климату растения.

Рождение и ранние годы

Сразу трое будущих химиков родилось в 1835 году в Германском союзе – Йоханес Вислиценус 24 июня в Клейнехштедте (ныне Кверфурт), Вильгельм Рудольф Фиттиг 6 декабря в Гамбурге и Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф Байер, о котором и пойдёт речь, 31 октября в Берлине, Германский союз. Его семья, на момент рождения, состояла из 6 человек. Это были мать, Евгения Байер (Гитциг), дочь издателя Юлиуса Эдуарда Гитцига, и отец, офицер прусской армии и геодезист, а также братья Георг и Эдвард и сёстры Клара и Эмма.

Ранние годы будущего великого учёного прошли в Берлине. Ещё будучи мальчиком, он экспериментировал с питанием растений на ферме своего деда по отцовской линии в Мюггельсхайме, рядом с Берлином. Вернувшись обратно в Берлин, он взялся за пробирки уже в девять лет. Через три года он получил неизвестное на тот момент вещество – двойной карбонат меди и натрия. В своё тринадцатилетие он купил за два талера кусок красителя индиго, вещества, благодаря которому он прославится в будущем.

В это же время происходила мартовская революция, задача которой состояла в объединении отдельных земель – Австрийской империи, пяти королевств и четырёх городов-республик в единое государство. Правда, ничего не вышло и до 1871 года целого государства не было.

Уже будучи школьником, Адольф был назначен помощником учителя химии в гимназии имени Фридриха Вильгельма, где учились такие выдающиеся личности, как первый канцлер Германской империи Отто фон Бисмарк, математики Георг Больманн и Курт Гензель [1].

Дальнейшее образование

После гимназии поступил в Берлинский университет в 1853 году, где изучал физику и математику в течение двух лет. Ещё через год, после службы в армии, он стал студентом Хайдельбергского университета (ныне один из самых древних и престижных университетов Германии), где изучал химию под руководством Роберта Бунзена – химика, геолога, создателя спектрального анализа, анализа газов, противоядия при отравлении мышьяком, учёного, у которого учились приёмам точного анализа Менделеев, Сеченов, Бородин и другие. В его лаборатории были открыты рубидий и цезий, электролизом был выделен алюминий. Благодаря работе в его домашней лаборатории ещё в детстве, Адольф делал все работы быстрее своих сокурсников.

Вскоре Бунзен предложил ему присоединиться к работе, которую делал с профессором Роско. Работа заключалась в изучении фотохимического взаимодействия равных количеств хлора и водорода. Бунзен и Роско выяснили, что смесь взрывается не сразу, а лишь чрез небольшой промежуток, названный ими как индукционный. Байеру же предстояло узнать, какова роль света в реакции и как влияет интенсивность освещения. В его опытах хлор был заменён бромом. Несмотря на хорошие результаты, будущий учёный не был удовлетворён своей работой – тему исследования дал его руководитель и тянуло его больше к органической химии. Именно через неё будет лежать путь к славе и великим открытиям.

К счастью, в то же время однокурсник Байера, Леопольд фон Пебаль, занимался решением вопроса, почему бромметил, полученный из какодиловой кислоты имел точку кипения – 17°C, а полученный из метанола 13°C. Эту тему, с позволения Бунзена, ему уступили. Байер получал хлорметил из тех же веществ. Он сделал вывод, что есть лишь один хлористый метил и бромистый метил. Значит, продукт Бунзена был загрязнён примесями. Дальнейшая работа была невозможна ввиду того, что в этой лаборатории не знали о специальных методах работы с органическими веществами. В то же время Кекуле открыл

небольшую лабораторию. Байер тут же записался к нему в практиканты. После смены лаборатории, его новым научным руководителем стал, Фридрих Август Кекуле известный, главным образом, благодаря своей роли в становлении теории валентностей и роли в установлении структурной формулы бензола, именно формулой Кекуле сейчас описывается строение бензольного кольца.

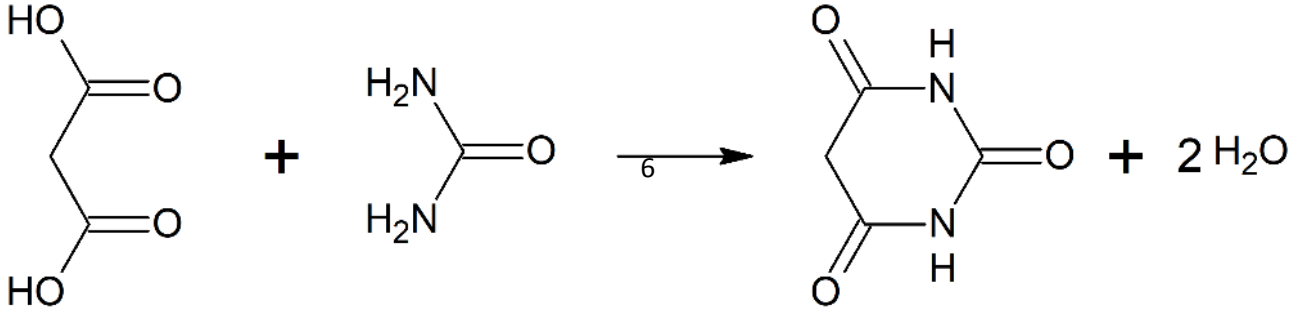
При Кекуле он писал свою научную работу об органических соединениях мышьяка. В один из дней он работал с какодиловой кислотой. Он восстанавливал её диоксидом серы и йодоводородом, затем через полученное вещество пропускал хлороводород, после чего перегонял. В приёмнике образоваласть бесцветная жидкость, которая разделилась на два слоя. После того, как Байер открыл приёмник и стал переливать в делительную воронку продукт, по помещению разнёсся едкий запах, а практикант, кашляя и задыхаясь, поспешил удалиться оттуда. Но он споткнулся и упал без сознания. Пришедший туда Кекуле перенёс пострадавшего в соседнюю комнату и открыл окна. Байеру пришлось провести в постели несколько дней, а потом, по совету своего нового научного руководителя, он перебрался в лабораторию Эрленмейера.

И несмотря на опасность органических соединений мышьяка, Адольф занимался их изучением. Он получил диметилхлорарсин, метилдихлорарсин и другие производные, за что и получил докторскую степень в 1858 году во время отъезда в Берлин на весенние каникулы.

В бельгийском городе Гент Байер занимался изучением пикриновых и мочевых кислот. Эта работа станет базой для исследования его ученика, Эмиля Фишера [1].

Исследования мочевой кислоты и барбитуратов

В 1864 году, 4 декабря, Байер синтезировал барбитуровую кислоту и её



соли – барбитураты. Барбитуровая кислота была получена конденсацией мочевины с малоновой кислотой:

Есть две версии происхождения названия. Согласно первой, в день синтеза барбитуровой кислоты был праздник святой Варвары и Байер решил назвать новое вещество в честь Варвары. Ураты (соли мочевой кислоты) Барбары превратились в барбитураты. Согласно второй, учёный был увлечён молодой девушкой по имени Барбара и назвал в её честь новое соединение [1].

Вещество под названием барбитал или же веронал, синтезированное учеником Байера – Эмилем Фишером, стали применять в медицинской практике с 1903 года, популярность этого препарата росла, так как в то время людей беспокоили тревожность и бессонница – логично, что средство, которое помогает успокоиться и заснуть будет очень распространённым, но уже в середине того же столетия его популярность сошла на нет, причина этому – зависимость при длительном применении. Сейчас барбитал и его соли считаются психотропными веществами и их оборот ограничен.

Барбитураты ограниченно используются в медицине, в основном, в качестве противосудорожных средств и средств для вводного наркоза ввиду их угнетающего действия на центральную нервную систему. Фенобарбитал нашёл применение в лечении эпилепсии [2].

Шаг к избавлению от влияния британцев или изучение индиго и методов его получения

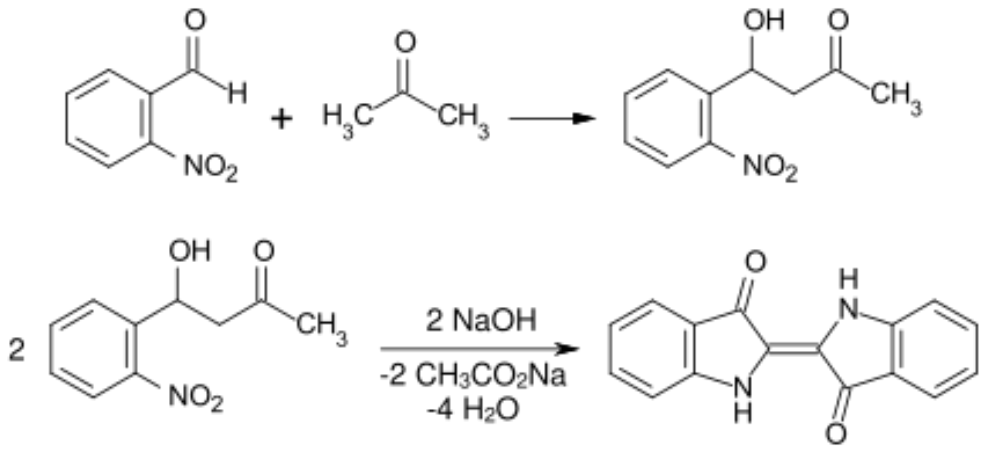
Королевство Великобритания, будучи в то время колониальной империей, торговала различными экзотическими товарами, вывезенными с колоний, такими как пряности, фарфор, ткани, чай и индиго – востребованный в производстве тканей краситель, который растёт преимущественно в Индии, откуда его привозили, а потому очень дорогой в то время. Впрочем, растение под названием вайда красильная (она же – немецкое индиго) выращивали на юге России и средней Германии, хотя выход был значительно меньше, чем у

тропического сырья. Чтобы преодолеть зависимость от Англии, Байер, как и многие другие химики, попытался синтезировать его. Он смог и синтезировать индиго, и изучить его формулу.

До Байера с индиго работал французский химик Огюст Лоран. Путём окисления индиго он впервые получил изатин. Байер же придумал, как можно провести обратный процесс – получить индиго из изатина, вещества, которое он определил, как продукт разложения ценного красителя.

Первый его синтез был проведён исходя из изатина, который нагревался с цинковой пылью (этот приём ввёл в оборот Байер), так был получен индол, а из его производных и сам целевой продукт – порошок насыщенного синего цвета. Но так как изатин имел растительное происхождение, нужно было придумать, как получить индиго из более простых и дешёвых веществ.

На момент, когда был сделан ещё один шаг к дешёвому индиго, на дворе был 1878 год. В этот год был получен изатин из фенилуксусной кислоты. Но такой способ оказался слишком дорогим. Байер вскоре усовершенствует свой метод и теперь индиго будет получаться из орто-нитропропиоловой кислоты.



Этот синтез будет запатентован [3].

Через два года будет предложен синтез из производных фенилацетилена. Ещё через два года, в 1882 году, совместно с Древсеном, будет изобретён синтез из орто-нитробензальдегида.

В 83-м году того же столетия Байер более точно объяснит строение индиго.

Вскоре швейцарец Карл Хойман синтезирует индиго из производного анилина – антраниловой кислоты. Эти два вещества широко используются для производства так называемых анилиновых красителей.

По его патенту в 1897 году Баденская анилиновая и содовая фабрика (BASF), а затем, в 1902 году, и предприятие Höhst, приступили к массовому производству индиго. К началу Первой мировой войны синтетический индиго практически полностью вытеснил натуральный [1, 6, 7].

Сейчас большая часть индиго идёт на окраску джинсовой ткани. Именно благодаря долгой и упорной работе Байера сегодня многие могут позволить себе купить удобные и модные джинсы. Другая часть данного красителя идёт на сульфирование, в результате чего получают индигокармин – компонент для производства чернил и акварельных красок.

С раскрытием тайны индиго связано раскрытие другой тайны. Производное индиго – основной компонент другого, очень дорогого, красящего вещества, известное как пурпур, который извлекали из брюхоногих моллюсков – иглянок. Метод его приготовления был потерян в 1453 году, когда пал Константинополь. Более чем через двести лет технологию изготовления этого красителя будут переоткрывать вновь и вновь. Именно сотрудник Байера, Пауль Фридлендер, на рубеже XIX-XX веков сумеет синтезировать краситель и выделить из моллюсков, а также откроет его формулу – 6,6-диброминдиго. К слову, секрет пурпура будет раскрыт полностью в конце прошлого столетия. Английский инженер Джон Эдмондс проведёт синтез красителя из реагентов, доступных до наступления Нового Времени. Как оказалось, большую часть процесса составляет ферментация мяса моллюсков при повышенных температурах и слабощелочной среде, которая ведёт к развитию микроорганизмов, превращающих нерастворимый пурпурный порошок в

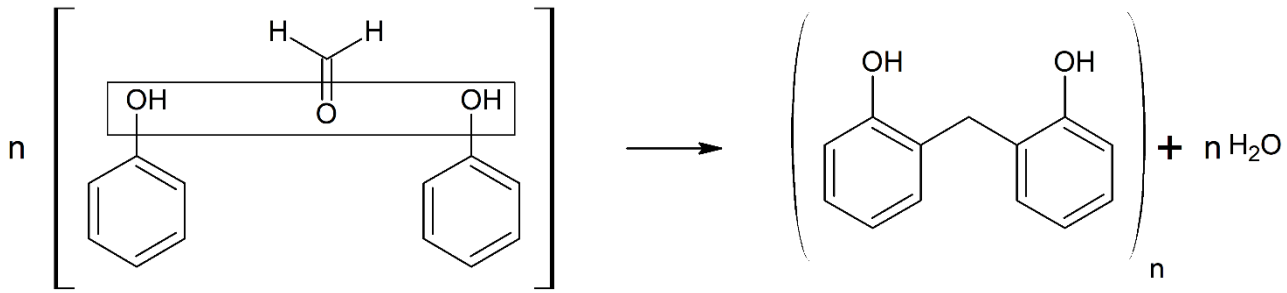
растворимое лейкооснование. Им пропитывают ткань, а уже на воздухе лейкооснование окисляется обратно до пурпура.

Материал-находка для инженера

Полимеры сейчас используются повсеместно ввиду их многообразия, дешевизны и свойств, которые зачастую превосходят по некоторым параметрам уже привычные сталь, стекло и древесину. Полимеры получают двумя способами:

1. Полимеризацией, как, например, молекулы этилена сшиваются в длинные цепи – полиэтилен, идущий главным образом на производство упаковки или изоляции проводов. При таком способе не образуется никаких побочных продуктов.
2. Поликонденсацией, пример – фенолформальдегидная смола, имеющая очень широкое применение, начиная с машиностроения (ручки для инструментов, детали оружия, абразивные инструменты) и электротехники (корпуса электроники, части электронных компонентов, розетки и выключатели), заканчивая производством мебели, лаков. При таком способе образуются побочные продукты вроде воды, спиртов и так далее.

И даже тут отличился Байер. Второй метод впервые осуществил именно он, в 1872 году. Получил он фенолформальдегидную смолу из фенола (кристаллического вещества с характерным запахом) и формальдегида (газа с резким запахом, его раствор используют для консервации медицинских или



биологических материалов).

Американский химик Лео Бакеланд, экспериментируя с наполнителями, получил полимер, не требующий отвердителей – бакелит, которые использовали для изготовления рукояток, жетонов солдат, а в 1926-1945 годы бакелит послужит дешёвым заменителем янтаря в Кёнигсберге [4].

Новый взгляд на строение циклических соединений

1885 год ознаменовался тем, что Байер, не приняв существовавших на тот момент теорий, выдвинул в этом году свою. Её он назвал теорией напряжений. Она устанавливает зависимость прочности углеводородных циклов от величины углов углерод-углеродных связей. Теория гласила, что:

1. Углеродный атом обычно четырёхвалентен;
2. Все четыре валентности равны между собой;
3. Эти четыре валентности равномерно распределены в пространстве и соответствуют углам правильного тетраэдра, вписанного в шар;
4. Атомы и группы, присоединённые с помощью этих четырёх валентностей не могут сами по себе меняться местами;
5. Углеродные атомы могут присоединяться друг к другу с помощью одной, двух или трёх валентностей.
6. Эти соединения образуют открытые, либо циклоподобные замкнутые цепи.

Эту теорию дополняет ещё одно, седьмое, положение:

7. Четыре валентности углеродного атома действуют в направлениях, которые связывают центр шара с углами тетраэдра и которые образуют друг с другом угол 109°28'. Это направление притяжения может отклоняться, что влечет за собой напряжение, возрастающее вместе с величиной отклонения.

Рассматривая углеродный скелет циклических соединений как плоский многоугольник, учёный определял напряжение в нем как половину абсолютной величины разности между внутренним углом многоугольника и нормальным

тетраэдрическим углом между углеродными атомами, равным 109°28', что объясняло, почему пяти- и шестичленные циклы наиболее устойчивы [4, 5, 8].

Эту теорию критиковали Вагнер, Марковников, Вернер, Намёткин, но исследования о неплоском строении циклов и деформации циклов при реакциях замещения, а не только под влиянием образования цикла, подтвердили теорию напряжений.

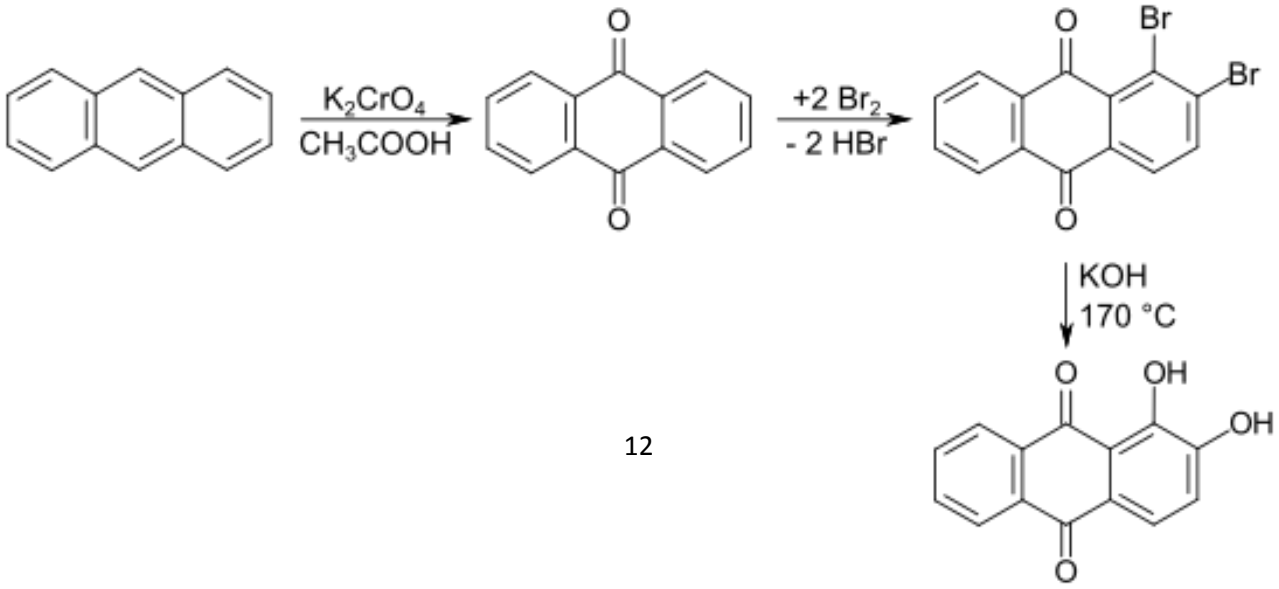
В тот же год, в его пятый юбилей, Байер, за заслуги перед Германией, получит титул, который передаст своим детям и позволит перед его фамилией ставить приставку фон. В тот день он станет Иоганном Фридрихом Вильгельмом Адольфом фон Байером.

В дискуссию о бензоле вслед за Кекуле

Вскоре он тоже присоединится к дискуссии о строении бензола – химической загадке того времени. Через два года одновременно с Генри Эдвардом Армстронгом предложит центрическую формулу бензола, наиболее близкой к современной электронной формуле. Затем экспериментально установит идентичность всех углеродных атомов в бензоле. Ещё через год, в 1888 году, он дополнит структурную теорию понятием цис-транс-изомерии. В 1896 году она будет обнаружена в ряду терпенов, из них состоят различные эфирные масла, скипидар, а примером политерпена может послужить каучук.

Тайна красного красителя

В то время одним из важных красителей был также ализарин, он давал ярко-



красный цвет. Его получали из растения марены красильной. Ассистенты Байера – Карл Гребе и Карл Теодор Либерманн занялись изучением ализарина. В ходе опытов его восстановили цинковой пылью до антрацена, кристаллического вещества, содержащегося в каменноугольной смоле, которую в то время просто выбрасывали. Затем они развили синтез антрахинонов из антрацена с помощью дихромата калия (очень сильный окислитель) и серной кислоты, продукт дальше обрабатывают бромом при 100 ^{o}C, после чего – гидроксидом калия.

Вклад Байера же в исследование этого красителя состоит в том, что он выяснил совместно с Карло положение гидроксильных групп.

Несмотря на то, что ввиду своей сложной технологии окрашивания ализарин был вытеснен в 50-х годах прошлого столетия другими красителями, он сейчас используется в аналитической химии для обнаружения ионов алюминия и некоторых других металлов, а также в производстве других красителей.

Реакция Байера-Виллигера

Байер совместно с Виллигером открыли реакцию окисления кетонов, как правило, это резко пахнущие жидкости, самый известный представитель – ацетон, распространённый растворитель, но также они выделяются в организме при нарушениях метаболизма, например, во время диабета.

Окислителем в этой реакции является пероксикислоты или пероксид водорода. Продукты – сложные эфиры и карбоновые кислоты [5].

Химическая школа господина Байера

Помимо решения великих химических задач того времени, господин Байер после переезда в Мюнхен, столицу Баварии, основал свою химическую школу, которая находилась рядом с его домом, и «вырастил» новое поколение химиков, среди которых были:

1. Генрих Отто Виланд, химик-органик, биохимик и лауреат Нобелевской премии 1927 года за исследование желчных кислот;
2. Карл Гребе и Карл Теодор Либерманн, о которых говорилось выше;
3. Виктор Мейер, химик, открывший тиофен и выделивший чистый горчичный газ и описавший его физиологическое действие;
4. Эмиль Фишер, химик, исследовавший белки, углеводы и методы анализа аминокислот;
5. Эдуард Бухнер, химик, получивший Нобелевскую премию 1907 года за биохимические исследования внеклеточной ферментации и выделение зимазы, совокупности ферментов спиртового брожения, выделяемых дрожжами.

В университете Мюнхена после смерти одного из величайших химиков, Юстуса фон Либиха, Байер станет там новым профессором и будет читать лекции. Он давал на лекциях детальное описание сложных органических синтезов и множество формул по принципу «я бросаю людей в море, и пусть выплывают кто как может». Их он также сопровождал опытами и примерами из жизни. Учёный считал, что понимание сложных процессов органического синтеза необходимо зрительное представление. На одной лекции о крахмале, к примеру, он предложил ассистенту пожевать рисовую кашу, чтобы убедиться, что слюна содержит такой фермент, в присутствии которого крахмал гидролизуется с образованием глюкозы [1].

Последние годы великого учёного

Он обзавёлся также семьёй, детьми и внуками. Сын Франц, к сожалению, умер от бешенства. Тем летом 1881 года никто и не подозревал, как ужасно он закончится. Байеры жили в швейцарской деревушке, ходили в горы. Там сына укусила какая-то собака. Мать, конечно, прижгла одеколоном рану, но никто больше не обращал внимания на неё, пока у Франца спустя месяц не начал болеть затылок и пока он не начал тяжело глотать. Семья поспешила в Мюнхен с надеждой на спасение. К сожалению, спасти его не удалось.

В 1885 году Луи Пастер изобретёт вакцину от бешенства и спасёт миллионы жизней.

В 1905 году господин Байер получил заслуженную Нобелевскую премию «За заслуги в развитии органической химии и химической промышленности благодаря работам по органическим красителям и гидроароматическим соединениям». К сожалению, тогда он был болен и быть на награждении в Стокгольме, прочесть там речь не мог [1].

В 1914 году началась Первая мировая война. Событие, которое навсегда изменит мир и он перейдёт из Нового в Новейшее время.

Как и многие немцы, Байер сильно переживал. Стресс подкосил его здоровье и он слёг, часто задыхаясь от сухого кашля. 20 августа 1917 года ушёл из жизни один из величайших химиков.

Заключение

Из проделанной работы можно сделать вывод, что Адольф фон Байер может по праву называться великим химиком – его исследования, совершённые более ста лет назад, существенно изменили облик современного мира: дешёвый индиго сделал нашу одежду ярче, без полимеров, получаемых поликонденсацией, техника, скорее всего, была бы заметно дороже, а новое поколение химиков, вероятно, так и не сделало бы важных открытий.

Библиографический список

1. Манолов, К. Великие химики / К. Манолов. – Москва: МИР, 1986 – 370 с.
2. https://mediinfa.ru/article/pharmacology/barbiturovaja-kislota
3. Patent DE 11857 vom 19. März 1880
4. Органическая химия: Учеб. Для вузов: В 2 кн. / В. Л. Белобородов, С. Э. Зурабян, А. П. Лузин, Н. А. Тюкавина; Под ред. Н. А. Тюкавиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.: ил. – (Высшее образование: Современный учебник).
5. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М.: Высш. шк., 2001. – 768 с.: ил.
6. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 2
7. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов/ Б. И. Степанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с., ил.
8. Миттова, И. Я. История химии с древнейших времен до конца XX века: Учебное пособие. В 2 т. Т. 1 / И.Я. Миттова, А.М. Самойлов - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. - 416 с.: цв. Вкл