Министерство образования и науки Донецкой народной Республики ГПОУ«Донецкий техникум химических технологий и фармации»

Презентация на тему: «Исследование Е.Е.Вагнера в области терпенов и камфоры»

Выполнила: студентка группы 9АК-17, Кусакина М.Д. Руководитель: Хасьянова Л.Н.

Егор Егорович Вагнер (1849—1903)



Родился в Казани. В 1874 г. окончил Казанский университет, ученик А. М. Зайцева. В 1875 г. работал с А. М. Бутлеровым, с 1876 г.—с Н. А. Меншуткиным. С 1882 г. профессор Ново-Александрийского сельскохозяйственного института. В 1885 г. защитил магистерскук диссертацию. С 1886 г.—профессор Варшавского университета, затем— Варшавского политехнического института. В 1888 г. защитил докторскую диссертацию. Е. Е. Вагнер много сделал в области исследования реакции окисления непредельных соединений и открыл общий способ окисления этиленовых связей перманганатом, получивший в науке наименование окисление по Вагнеру. Его работы по изучению строения терпенов являются классическими в 1895—1896 гг. он установил, в частности, строение основного компонента скипидара—а-пинена.

При изучении группы терпенов и их кислородсодержащих производных были особенно полезны синтетические методы в исследованиях природы и строения терпенов принимали участие Собреро, Валлах, Байер, Тиман, Е. Вагнер 1, Кондаков Бредт, Эррера, Дж. Оддо, Бальбьяно, Перкин мл., Франческони и другие. Рассмотрим лишь наиболее важные синтезы.

Используя эту реакцию, осуществил (1874—18Й) синтез ряда спиртов. Уточнил (1885) правило окисления кетонов, сформулированное Л. Н. Поповым. Открыл (1888) реакцию окисления органических соединений, содержащих этиленовую связь, действием на эти соединения 1%-ного раствора перманганата калия в щелочной среде (реакция Вагнера, или окисление по Вагнеру). Используя этот способ, доказал непредельный характер ряда терпенов. Установил строение лимонена (1895), а-пинена — основного компонента русских сосновых скипидаров, открыл (1897) камфеновую перегруппировку первого рода на примере перехода борнеола в камфен и обратно (перегруппировка Вагнера — Меервейна Г. Л. Меервейн в 1922 выяснил механизм и показал общий характер этой перегруппировки).

Терпены

Группа преимущественно ненасыщенных углеводородов состава $(C_5H_8)_n$, где n>=2; широко распространены в природе. Все терпены обычно рассматривают как продукты полимеризации изопрена, хотя биосинтез их иной: протекает аналогично биосинтезу карбоковых кислотт, т.е. через ацетилкоэнзим А и ацетоацетилкоэнзим А. Дальнейшие биохим. превращения приводят к образованию мевалоновой к-ты, к-рая в результате ферментативного фосфорилирования, декарбоксилирования и дегидратаций переходит в изопентенилпирофосфат, изомеризующийся затем в диметилаллилпирофосфат. Два последних, взаимодействуя друг с другом, образуют геранилпирофосфат, кооторый далее алкилирует изопентенилпирофосфат до фарнезилпирофосфата; эти C_{10} - и C_{15} -соед. являются ключевыми при биосинтезе всех терпенов. По числу изопреновых звеньев терпены подразделяют на: монотерпены, или собственно терпены $C_{10}H_{16}$ (часто только эти в-ва подразумевают под терпенами, напр. лимонен, мирцен); сесквитер-пены, или полуторатерпены C_{15} K_{24} (напр., бизаболен); ди-терпены и их производные $C_{20}H_3^2$ (напр., смоляные кислоты-абиетиновая, левопимаровая и др.); тритерпены $C_{30}H_{48}$ (напр., нек-рые гормоны и стерины-ланостерин, олеаяоловая к-та, сквален и т. д.); политерпены.

Терпены

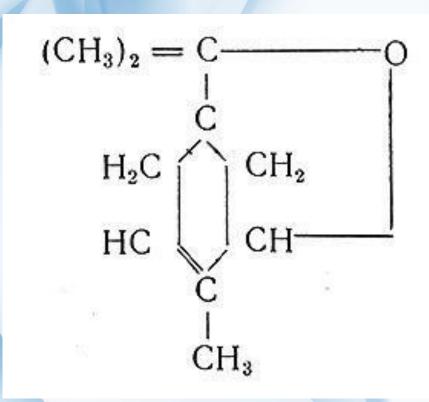
Каждый ряд терпенов разделяется на группы: 1.Алифатические или ациклические -соед. с открытой цепью углеродных атомов; монотерпены этой двойные (напр., группы включают три СВЯЗИ аллооцимен, оцимен). 2.Карбоциклические - содержат одно или неск. колец углеродных атомов. По числу колец различают: а)моноциклические, собственно терпены данной группы включают две двойные связи (ментадиены, В терпинены, терпинолен др.); Ч. б)бициклические, монотерпены этой группы содержат только одну двойную связь (см. Камфен, Пинены); Карены,

в)трициклические, монотерпены данной группы не содержат двойных связей (напр., трициклен); г)сесквитерпены, дитерпены, тритерпены и политерпены могут содержать и более трех циклов.

Терпены

Сопутствующие обычно терпенам их производные часто называют терпеноидами, по характеру функциальной групп они разделяются на спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, пероксиды, к-ты и т.д. [напр., борнеол, камфора, (-)-мен-тол, терпинеолы]. Монотерпены и сесквитерпены часто обладают довольно приятным запахом. Особенно нежный запах характерен для их кислородных производных (спирты, альдегиды, сложные эфиры); именно они вместе с терпенами обусловливают аромат цветов, запах хвойных и многих иных растений.

Терпены и терпеноиды широко применяют (индивидуально или в виде скипидара, смол, эфирных масел, бальзамов и т.п.) в производствах парфюм. композиций, косметических изделий, бумаги и картона; как пищевой эссенции, лекарственного средства, растворители, пластификаторы, инсектициды, иммерсионные жидкости, флотореагенты и др.



Результаты исследований в области терпенов Е. Е. Вагнер обобщил в статьях: "К строению терпенов и им родственных соединений", "О продуктах действия хлорноватистой кислоты на пинен" и др.

Для изучения строения терпенов ученый применял реакцию окисления перманганитом калия, действуя которым на пинол, он нашел, что первым продуктом окисления его является пинолгликоль, а дальнейшими продуктами - терпениловая, теребиновая и уксусная кислоты.

Сопоставляя строение терпениловой кислоты как нормального продукта окисления с формулой пинола, Е. Е. Вагнер установил, что пинол имеет строение.

$$(CH_3)_2 = C - OH$$
 $CH_2 - CH - CH_2$
 $CH = C - CHOH$
 CH_3
 CH_3
 $COGpepo_T$

$$(CH_3)_2 = C - OH$$
 $CH_2 - CH - CH_2$
 $CH_2 - C = CH$
 CH_3
 CH_3
терпинеол

$$HO - C = (CH_3)_2$$
 $CH_2 - CH - CH_2$
 $CH_2 - COH - CH_2$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$CH_3 - C = CH_2$$
 $| CH_2 - CH - CH_2$
 $| CH_2 - C = CH$
 $| CH_3$
лимонен

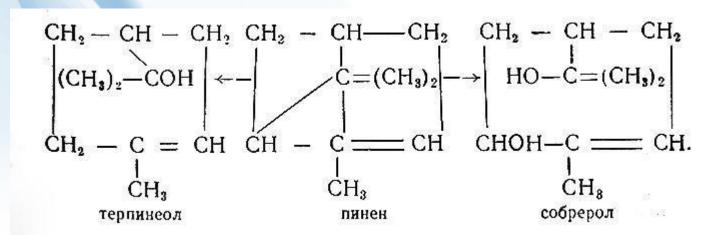
$$CH_3 - C = CH_2$$
 $CH_2 - CH - CH_2$
 $CO - C = CH$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Установив структуру пинола, Е. Е. Вагнер исправил ряд формул для многих родственных ему соединений. Им были даны формулы строения весьма сложных представителей класса терпенов: собрерола, терпинеола, терпина, лимонена, карзона.

Для названных соединений Е. Е. Вагнер предложил следующие формулы.

Выяснение строения пинена представляло исключительно трудную задачу, так как он легко подвергается действию различных реагентов и при этом происходит разрыв его кольчатого строения. Путем длительных и упорных исследований, изучая сложнейшие превращения пинена и строение промежуточных продуктов его окисления, Е. Е. Вагнеру удалось установить формулу пинена, которая была признана всеми химиками.

Превращение пинена в собрерол, которое происходит при присоединении к нему двух водных остатков с сохранением этиленовой связи, привело автора к определению строения кольца его молекулы. Иначе говоря, здесь разрывается та же связь, что и при гидратации пинена в терпинеол. Сравнивая эти две формулы, Е. Е. Вагнер выводит формулу пинена



Вагнеровская формула пинена была подтверждена Байером в 1896 г. В числе продуктов окисления пинена он нашел пинаконовую кислоту, структура которой была подобна пинену.

Для точного установления наличия в пинене тетраметиленового кольца Е. Е. Вагнер исследовал реакции присоединения к пинену четырех одновалентных атомов или групп, при которых можно было точно найти местонахождение связей; за счет последних и происходит присоединение. Ученый воздействии доказал, что при хлорноватистой кислоты на пинен образуется тридихлоргидрин при прямом присоединении к пинену двух частиц хлорноватистой кислоты по этиленовой и по легко размыкаемой пицеанной связям. Это подтверждает правильность формулы ТОЛЬКО установленной Е. Е. Вагнером.

Исследование в области камфары

Е. Е. Вагнер провел много исследований в области камфары, ее производных и камфена.

Для камфары в 1894 г. была принята формула строения Бредта.

$$CH_{2} - C - CH_{2}$$
 $CH_{3} - C - CH_{3}$
 $CH_{3} - C - CH_{3}$
 $CH_{2} - C - CO$
 CH_{3}

Исследование в области камфары

Многочисленные исследования камфары провел Е. Е. Вагнер со своими сотрудниками, пользуясь перманганатным методом окисления. В результе было установлено, что формула Бредта - единственная, хорошо согласующаяся с обстоятельно изученными превращениями соединений камфарной группы.

Заслуживают большого внимания работы Е. Е. Вагнера по строению камфена. Исследуя окисление и другие превращения камфена, он установил генетическую связь между камфеном и шоборнеолом, который способен переходить в камфеи. Для определения формулы строения камфена было изучено взаимодействие хлорноватистой кислоты с камфеном. В итоге предложена формула камфена, признанная всеми химиками.

Заслуга Е. Е. Вагнера состоит и в том, что он открыл новые терпены - представители камфарной группы - бориилен и другие.