

Тем временем

1891 г.



*1891-й год считается
годом рождения баскетбола*

Двумя годами раньше, в 1889-м, на Марсовом поле в Париже по проекту французского инженера Г.Эйфеля воздвигается знаменитая Эйфелева башня – высочайшее (303 м) сооружение в мире к тому времени. Она стала своеобразным памятником «веку железа», поскольку была сделана целиком из металлических конструкций.

1 марта 1881 года в Петербурге группа народо-вольцев совершает покушение на императора Александра II. На российский престол восходит Александр III (1881 – 1894 гг.).

В последней трети XIX века главные страны Европы, США и Япония вступают в стадию развитого индустриального общества. Завершение процесса промышленного переворота создало условия для быстрого экономического развития этих стран. Процесс индустриализации сопровождался периодическими кризисами перепроизводства.

В странах «старого» капитализма – Англии и Франции – промышленный переворот и развитие капитализма начались раньше других стран. Однако объединение Германии в 1871 году, достигнутое в результате победы во франко-прусской войне, позволило ей в

последней трети XIX века обогнать по уровню развития Англию и Францию. Быстро набирали экономическое могущество США – страна с неисчислимыми природными богатствами, постоянно растущим населением, бурным развитием техники и демократическим государственным устройством. К началу XX века США выходят на первое место в мире по уровню экономического развития.

В последней трети XIX века стали возникать мощные финансовые и промышленные корпорации (монополии) – картели, синдикаты, тресты. Например, в Германии Рейнско-Вестфальский синдикат контролировал более половины добычи каменного угля в стране. Нефтяной трест Рокфеллера производил более 90% продукции нефти в стране, а стальной трест Моргана выплавлял 66% стали в США.

Изменяется структура общества, появляются новые профессии, связанные с обслуживанием новых видов техники (телефона, телеграфа, печатной машинки и т.п.). В новых условиях иной становится повседневная жизнь людей. Возникают новые общественные учения: социализм, коммунизм, либерализм. Меняется и сам

человек. Его главными ценностями становятся личная свобода и независимость.

Развитие промышленности вызвало также мощный скачок в науке и технике. Рост спроса на металл для нужд тяжелой промышленности и транспорта побудил С.Томаса, Г.Бессемера и П. Мартена создать новые способы выплавки металлов. Изыскания русских ученых И.А.Тиме и К.А.Зворыкина внесли много нового в процесс резания металлов и позволили ввести в практику метод электросварки металлов, что было очень важно для машиностроения.

Важные открытия в области химии способствовали развитию химической технологии. Методы синтеза органических веществ, исследование структуры нефти, создание основ термохимии, разработка теории электролиза С. Аррениусом (Швеция) и методов физико-химического анализа Н.С. Курнаковым (Россия) имели не только теоретическое, но и громадное практическое значение. Эти открытия дали толчок развитию многих старых и созданию новых отраслей промышленности (получение искусственных материалов, производство пластмасс и т.д.). В свою очередь, это подталкивало

развитие добывающей и тяжелой отраслей промышленности.

Громадный скачок был сделан в области использования электроэнергии благодаря изобретениям П.Н.Яблочкова и Т.Эдисона. С созданием А.Ф.Можайским, а затем братьями Райт первых самолетов зарождалась авиация. Возникла новая отрасль науки – аэродинамика, основоположником которой стал Н.Е.Жуковский.

Портреты

Отто Валлах

Отто Валлах (1847–1931), Германия

Немецкий химик Отто Валлах родился в 1847 году в Кёнигсберге. В 1869 году окончил Гёттингенский университет. С 1870 года работал в Боннском университете. В 1876 году получил должность профессора. С 1884 года занимался изучением терпенов. С 1889 до 1915 года работал в Гёттингенском университете. В 1891 году выделил ряд терпенов: лимонен, фелландрен, фенхон, терпинеол и другие, изучил их свойства. В 1903 году описал реакцию получения циклопентанкарбоновой кислоты из хлорциклогексана. Изучал восстановительное аминирование альдегидов и кетонов. Один из организаторов промышленности душистых веществ в Германии.

Минимум знаний

1891 г.

Отто Валлах выделил терпены и изучил их свойства

Основоположником химии терпенов считается немецкий химик, Нобелевский лауреат 1910 года Отто Валлах. Но изучение терпенов началось значительно раньше. Русский химик, ученик А.М.Бутлерова Флавиан Михайлович Флавицкий в своей докторской диссертации «О некоторых свойствах терпенов и их взаимных отношениях», защищённой в 1880 году, датирует начало изучения химии терпенов 1803 годом, когда Киндт получил так называемую «искусственную камфору» действием хлороводорода на скипидар.

Терпенами называли вещества, выделенные из скипидара, получавшегося из смолы хвойных деревьев (живицы). Термин «терпены», предложенный в 1866 году Августом Кекуле, произошёл от названия терпентинного дерева (от его древнегреческого названия τερβινθος) – кустарника из рода фисташка, растущего в средиземноморских лесах. Из него добывали смолу, называвшуюся терпентином. Из терпентина перегонкой получали летучую жидкость терпентинное масло (в рус-

ском языке этот продукт назывался скипидаром) и канифоль. Скипидар составляет до 20% смолы, а канифоль – до 75%. В современном русском языке для обозначения продукта, получаемого подсочкой хвойных деревьев, заимствованное слово «терпентин», употреблявшееся ещё в XIX веке, окончательно вытеснено русским словом «живица».

Ещё Дмитрий Иванович Менделеев называл продукты лесохимии «исконными русскими товарами». На Руси издавна было развито смолокурение, с X века смолой стали торговать с западными странами. В 1720 году неподалёку от Москвы был построен первый химический завод Савёлова и братьев Томилиных, где среди прочего вырабатывались канифоль и скипидар. Не удивительно, что русские химики посвящали свою работу важному для отечественной экономики сырью – продуктам перегонки живицы хвойных деревьев.

Отто Валлаху было всего 9 лет, когда Александр Михайлович Бутлеров опубликовал статью об «искусственной камфоре», получаемой присоединением хлороводорода к пинену – уже известному веществу класса терпенов. Бутлеров не раз возвращался к тематике эфирных масел и терпенов. В 1878 году статью «О

строении терпенов» опубликовал Александр Михайлович Зайцев. С 1878 года изучением смол хвойных деревьев и терпенов занялся ученик Бутлерова Ф.М.Флавицкий, основоположник казанской школы химии терпенов. Флавицкий первым высказал догадку, что молекулы терпенов образованы остатками C_5 с кратными связями. В 1887 году он установил, что состав терпенов может быть выражен формулой $(C_5H_8)_x$. Позже эта мысль была возрождена в трудах Алексея Евграфовича Фаворского, а в 1953 году швейцарский химик Леопольд Ружичка сформулировал своё биогенетическое «изопреновое правило», согласно которому для всех терпенов, а также для многих витаминов и гормонов гомологической разностью является изопреновый скелет, то есть их молекулы построены из нескольких звеньев изопрена.

Отто Валлах приступил к изучению терпенов в 1884 году. В 1891 году он выделил лимонен, терпинеол и другие терпены и изучил их свойства. Его заслугой является установление тождества терпенов разного происхождения, которые ранее считались различными веществами и назывались по-разному.

Егор Егорович Вагнер с 1891 года занимался исследованием строения терпенов, а именно определением положения двойной связи в их молекулах с помощью осторожного окисления 1%-ным щелочным раствором KMnO_4 . Эта реакция, открытая им в 1888 году и названная его именем (реакция Вагнера) приводит к образованию гликоля (присоединению по месту разрыва π -связи двух OH -групп). Дальнейшее осторожное окисление приводит к разрыву также и σ -связи и образованию в месте её разрыва двух карбоксильных групп. Идентификация полученных карбоновых кислот позволяет сделать вывод о положении двойной связи в исходной молекуле. Таким способом Вагнер установил строение многих терпенов: α - и β -пиненов, β -камфоры, лимонена, камфена, карвона, борнеола и прочих.

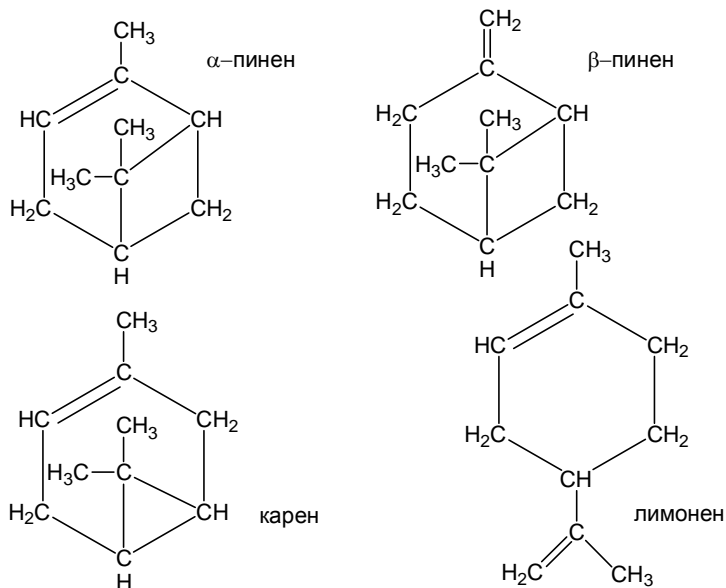
Терпены – это терпеновые углеводороды с общей формулой $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ и их кислородсодержащие производные (спирты, альдегиды, кетоны), называемые терпеноидами. Углеродный скелет терпеновых углеводородов и терпеноидов построен из двух и более изопреновых звеньев. Они могут иметь ациклическое и циклическое строение. Терпены, содержащие две изопреновых группировки, называются монотерпенами. Дитерпены,

соответственно, содержат четыре изопrenoвые группировки, тритерпены – шесть изопrenoвых группировок, тетратерпены – восемь изопrenoвых группировок. Если же изопrenoвых группировок три, то это сесквитерпены.

Терпены содержатся в эфирных маслах растений (мяты, лимона, лаванды, герани и других), смоле хвойных деревьев, в млечном соке каучуконосов. Скипидар – летучий продукт перегонки живицы – является смесью терпеновых углеводородов. Скипидары из разного сырья отличаются составом. Ф. М. Флавицкий писал Бутлерову о различии оптических свойств терпенов, полученных из скипидаров разного происхождения: *«Чрезвычайно неожиданным для меня оказалось различие смолы ели от сосновой. Тогда как из смолы сосны получается довольно чистый правый терпен, смола ели даёт масло с левым вращением»*. Скипидар используется как растворитель для масляных красок, лаков, в медицине для растираний и мазей. Из скипидара синтезируют камфору.

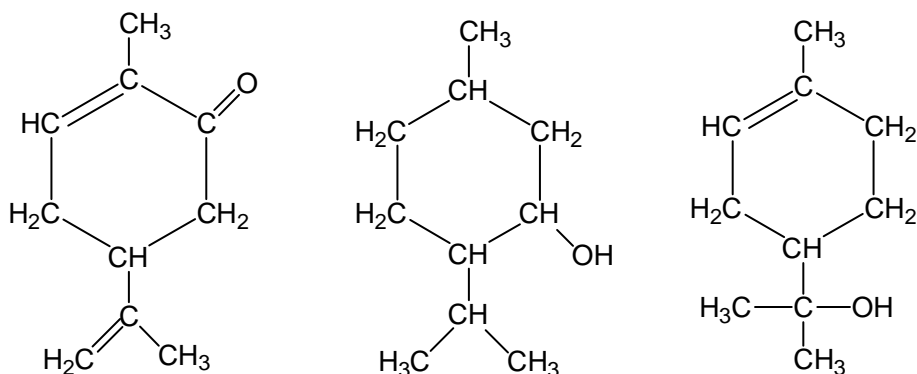
Скипидар – смесь циклических терпенов. Больше всего в нём α -пинена (от латинского *pinus* – «сосна») – до 70%. Кроме того, в скипидаре содержится циклические монотерпены β -пинен, лимонен и карен, а также

небольшое количество других терпенов. Лимонен является также главной составной частью масла апельсиновой корки, вместе с пиненом содержится в лимонном масле, до 60% – в сельдерейном масле, до 40% – в тминном масле. Строение лимонена установил Е. Е. Вагнер в 1895 году.



Родственный лимонену по строению терпеноид карвон является основной составной частью тминного масла. Гидратацией лимонена могут быть получены непредельные циклические спирты терпинеолы: α-терпинеол получается в результате присоединения молекулы воды в боковую цепь, а β-терпинеол образуется

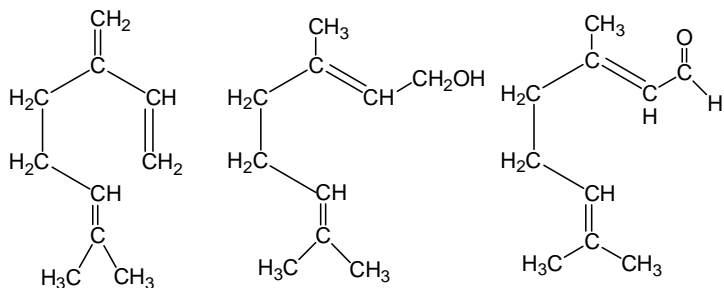
при разрыве π-связи в цикле. Оба вещества имеют приятный запах, напоминающий запах сирени и ландыша, поэтому используются как душистые вещества.



α-терпинеол применяют как душистое вещество в составе пищевых эссенций: он является одним из действующих начал пряности кардамона. Ментол содержится в эфирном масле перечной мяты. В 1905 году французский химик Альбен Галлер синтезировал ментол. Его используют для придания мятного вкуса и запаха зубной пасте, жевательной резинке, он входит в состав валидола.

Нециклическим терпеном является мирцен, содержащийся в эфирных маслах хмеля и благородного лавра, а родственный ему спирт гераниол входит в со-

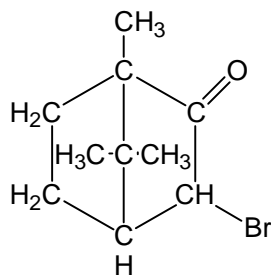
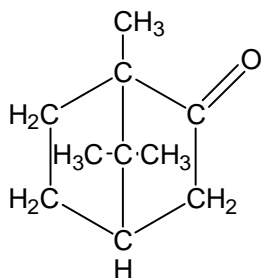
став эфирных масел герани и розы. Окислением герианола может быть получен терпеновый альдегид цитраль, который содержится в эвкалиптовом масле, до 85% – в масле лимонной травы (лемонграссовое масло), некоторое количество есть в лимонном масле. Цитраль применяется в медицине и как душистое вещество.



Нециклические терпены и их производные легко превращаются в циклические терпены, а также в ароматический углеводород цимол (*п*-метилизопропилбензол).

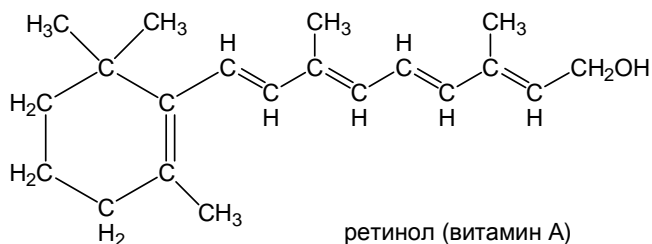
Одним из первых терпенов, с которым познакомились химики, была камфора – бесцветное кристаллическое вещество со специфическим запахом, которое получали из масла японского камфорного лавра. До начала XX века основным поставщиком камфоры была Япония, а применяли её в медицине. Она является стимулятором нервной деятельности, стимулирует дыха-

ние и кровообращение. Для усиления сердечной деятельности вводится под кожу при отравлении наркотиками и снотворными. Спиртовые и масляные растворы камфоры используются как наружное средство для растирания при воспалительных процессах, ревматизме. В 1869 году был изобретён целлулоид – искусственный полимер на основе нитроцеллюлозы, в котором камфора использовалась как пластификатор. Потребность в камфоре возросла, и природного сырья стало недостаточно. В промышленности камфору получают из пинена, выделенного из скипидара.

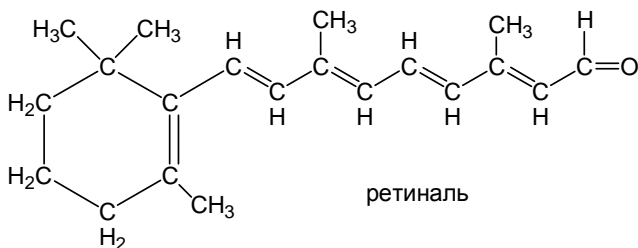


Бромкамфора оказывает успокаивающее действие на центральную нервную систему, применяется при повышенной нервной возбудимости, неврозах.

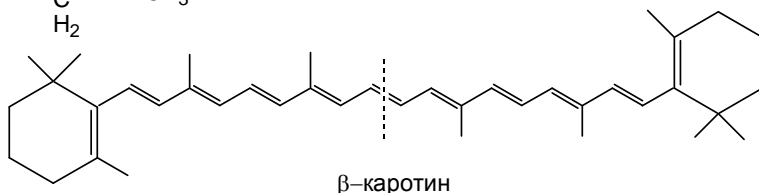
Одним из наиболее распространённых дитерпенов является ретинол (витамин А₁). Витамин А был обнаружен в 1916 году, а в 1931 году швейцарский биохимик Пауль Каррер определил его строение.



ретинол (витамин А)



ретиноаль



β-каротин

Витамин А содержится в рыбьем жире, печени, красной икре, яичном желтке, сливочном масле, сыре и других продуктах. В растительных продуктах содержится провитамин А каротин. Наиболее богаты каротином облепиха, рябина, шиповник, морковь, зелень петрушки и другие растительные продукты. Само название «каро-

тин» произошло от латинского *carota* – «морковь». Известны три изомерных формы каротина (α -, β - и γ -каротин), отличающиеся числом циклов и положением π -связей. Молекула наиболее ценного β -каротина в животном организме расщепляется на две молекулы витамина А (место расщепления отмечено пунктиром). Ретинол в организме окисляется до альдегида ретиналя. Ретиналь связывается с белком палочек сетчатки – опсином, образуя светочувствительный пигмент родопсин. Он участвует в процессе зрительного восприятия. Американский биохимик Джордж Уолд в 1967 году получил Нобелевскую премию за выяснение значения витамина А для зрения.

Витамин А влияет на рост и развитие организма, формирование скелета, состояние кожи и слизистых оболочек. Недостаток этого витамина ведёт к задержке роста у детей, снижению сопротивляемости организма к инфекциям, нарушению способности глаз к темновой адаптации («куриная слепота»), изменяется состояние кожи (сухость, шелушение, эффект «тёрки» или «рыбьей чешуи»), волос (потеря блеска, выпадение), глаз (сухость, воспаление).

Методические рекомендации

Материалы этой карточки можно использовать при подготовке уроков по химии по темам «Непредельные углеводороды. Диеновые углеводороды», «Спирты. Получение и применение спиртов» и в профильной школе по теме «Пищевые и биологически активные добавки».

Портрет О.Валлаха можно использовать на соответствующих уроках.

Сделай сам

Проделайте опыт

«Доказательство неопределенности терпенов скипидара»

В пробирку поместите несколько капель скипидара и добавьте бромную воду. При встряхивании пробирки бромная вода постепенно обесцвечивается. Аналогичным образом осуществите обесцвечивание раствора перманганата калия. Пинен, составляющий основную массу скипидара, присоединяет бром и окисляется по месту двойной связи.

Выполните задание

В 1821 году в научную медицину были введены листья букко в форме настоев, применяющихся при инфекционных заболеваниях мочевых путей. Антисептическое действие настоев объясняется содержанием в листьях букко циклического спиртокетона диосфенола, или буккокамфоры. По систематической номенклатуре диосфенон называется *2-гидрокси-5-изопропил-циклогексен-2-он*. Составьте структурную формулу диосфенола.

Что еще можно прочитать

Леенсон И.А. Откуда твое имя? «Химия и жизнь», 2005, № 11, с. 48-51.

Кольчинский А.Г. Дюжина классических пряностей. «Химия и жизнь», 1992, № 5, с. 62–66.

Кольчинский А.Г. Дюжина классических пряностей. «Химия и жизнь», 1992, № 6, с. 54–59.

Абрамов А. Беседа насекомых. «Химия и жизнь», 1972, № 11, с. 85.

Замятина Н.Г. Извлечение аромата. «Химия и жизнь», 2002, № 2, с. 26-31.