

5. При гидролизе крахмала может быть получен дисахарид мальтоза. Приведите структурную формулу мальтозы. Составьте уравнение реакции гидролиза мальтозы, используя структурные формулы веществ.

6. Средняя относительная молекулярная масса крахмала равна 405 000. Укажите среднее число остатков глюкозы в молекуле крахмала.

7. Рассчитайте массы: а) пшеницы, б) картофеля, которые теоретически потребуются для получения 100 л этанола плотностью 0,79 г/мл. Содержание крахмала в пшенице и клубнях картофеля принять равными 75 % и 24 % по массе соответственно.

8. Массовая доля крахмала в кукурузе составляет 65 %. Суммарный выход получения этанола из кукурузы равен 70 % от теоретически возможного. Укажите массу этанола, которая будет получена из 324 г кукурузы.

Лабораторный опыт 7

Изучение физических свойств крахмала. Взаимодействие крахмала с иодом

Взвесь небольшого количества крахмала в воде доведите до кипения. Образуется крахмальный клейстер. Разбавьте его водой и проведите качественную реакцию с иодом. Нагрейте раствор синего комплекса крахмала с иодом. Наблюдается обесцвечивание раствора. Для успешного проведения этого опыта раствор комплекса иода с крахмалом должен быть разбавленным.

Получите гидроксид меди(II), добавьте к нему разбавленный крахмальный клейстер, нагрейте пробирку. Наблюдается ли при этом растворение гидроксида меди(II) и последующее восстановление Cu(II) ?

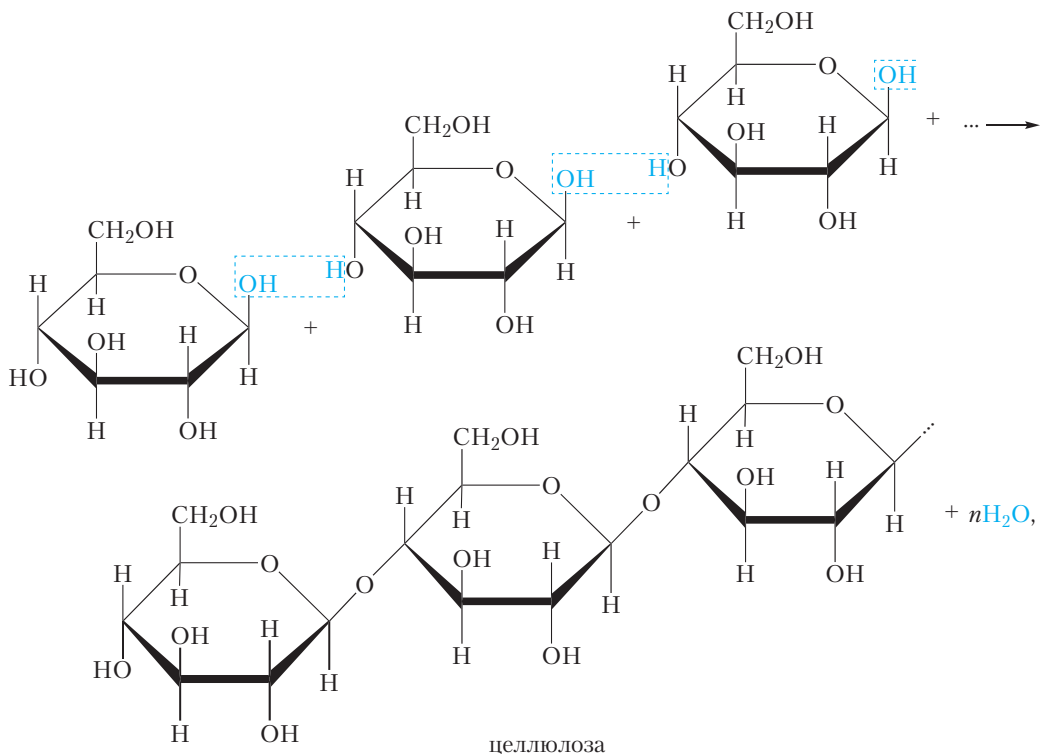
Капните раствор иода на кусочек белого хлеба и свежий срез клубня картофеля. О чём свидетельствует появление синего пятна на месте капли?

Объясните наблюдаемые явления, напишите уравнения протекающих реакций.

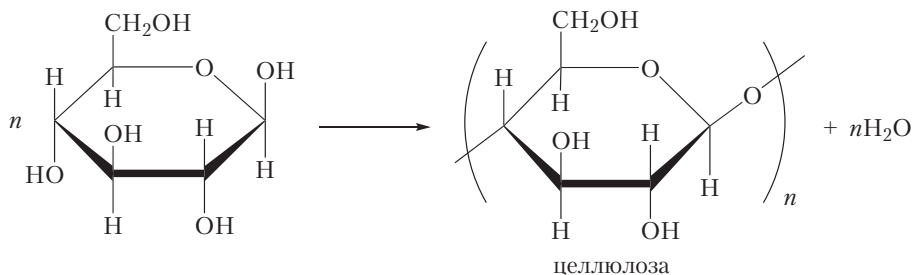
§ 44. Целлюлоза

Строение и физические свойства

Молекулярная формула целлюлозы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, то есть целлюлоза, как и крахмал, является полисахаридом. В то же время, строение целлюлозы и крахмала различается. В отличие от крахмала, макромолекулы целлюлозы состоят из остатков β -глюкозы. Процесс образования целлюлозы из глюкозы представлен на схеме:



или



Есть ещё одно важное отличие в строении целлюлозы и крахмала. Макромолекулы крахмала могут быть линейными или разветвлёнными, в то время как макромолекулы целлюлозы имеют линейное строение. Линейные макромолекулы целлюлозы могут располагаться параллельно друг другу и образовывать между собой множество водородных связей. Благодаря этому целлюлоза имеет высокую механическую прочность и не растворяется в воде и органических растворителях.

Макромолекулы целлюлозы содержатся в клеточных стенках растений. Целлюлозу (от лат. *cellula* — клетка) ещё называют клетчаткой.

Древесина содержит около 50 % целлюлозы. Ещё больше целлюлозы (более 90 %) содержится в волокнах льна и хлопка (рис. 44.1).

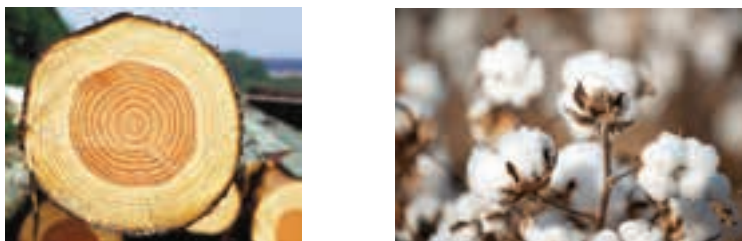


Рис. 44.1. Древесина и хлопчатник

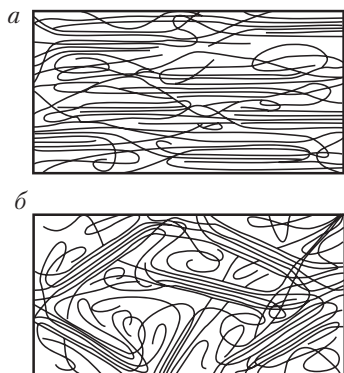


Рис. 44.2. Расположение макромолекул целлюлозы:

a — в волокнах льна;

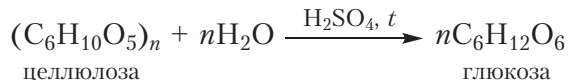
б — в древесине

В волокнах льна и хлопка макромолекулы целлюлозы ориентированы в одном направлении — вдоль оси волокна (рис. 44.2, *a*). В древесине макромолекулы целлюлозы расположены менее упорядоченно (рис. 44.2, *б*).

Химические свойства целлюлозы

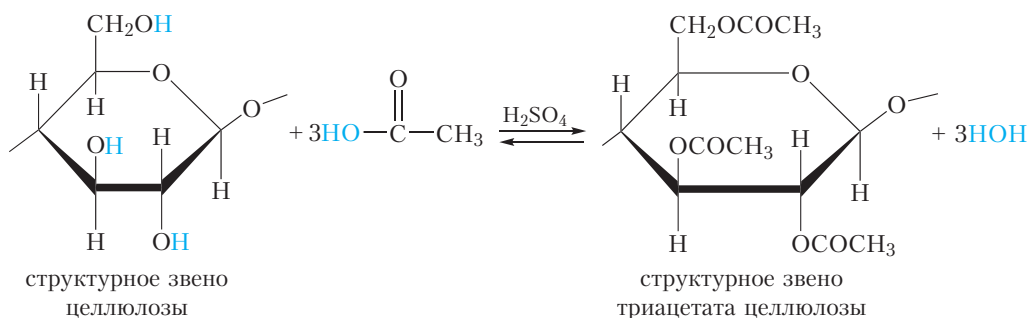
1. Гидролиз

Так же, как и крахмал, целлюлоза подвергается гидролизу. Конечным продуктом гидролиза целлюлозы является глюкоза:



2. Образование ацетатов целлюлозы

Макромолекулы целлюлозы содержат гидроксильные группы, поэтому целлюлоза проявляет свойства, характерные для спиртов. Например, целлюлоза образует сложные эфиры при взаимодействии с уксусной кислотой (уравнение реакции приведено для одного структурного звена макромолекулы целлюлозы):



Эфиры целлюлозы с уксусной кислотой называются *ацетатами целлюлозы*. Если в реакцию вступают все гидроксильные группы молекулы целлюлозы, образуется *триацетат целлюлозы*. Из схемы видно, что в макромолекулах триацетата целлюлозы отсутствуют гидроксильные группы. Следовательно, между этими молекулами нет водородных связей, поэтому макромолекулы триацетата целлюлозы не так прочно связаны друг с другом, как молекулы целлюлозы. Это приводит к тому, что, в отличие от целлюлозы, её ацетаты растворяются в некоторых органических растворителях. Это используется при получении искусственных волокон.

Как мы уже говорили, в древесине макромолекулы целлюлозы расположены менее упорядоченно, чем в волокнах хлопка и льна (рис. 44.2). Следовательно, для получения волокон из целлюлозы, выделенной из древесины, необходимо расположить макромолекулы целлюлозы вдоль одного направления — вдоль оси волокна. Для этого следует придать молекулам целлюлозы подвижность, например, путём перевода их в раствор. Поскольку сама целлюлоза не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях, для перевода её в растворимое состояние из целлюлозы получают ацетаты целлюлозы.

Ацетаты целлюлозы растворяют в органических растворителях. При этом образуется вязкий раствор. Затем этот раствор продавливают через узкие отверстия. При этом макромолекулы выстраиваются вдоль одного направления (рис. 44.3).

Ацетатное волокно состоит из модифицированных молекул природного полимера — целлюлозы. Такие волокна называются *искусственными волокнами*. Их следует отличать от синтетических волокон,

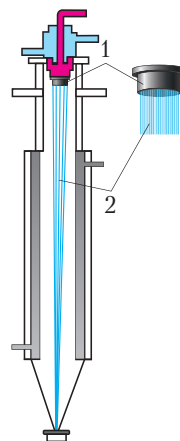
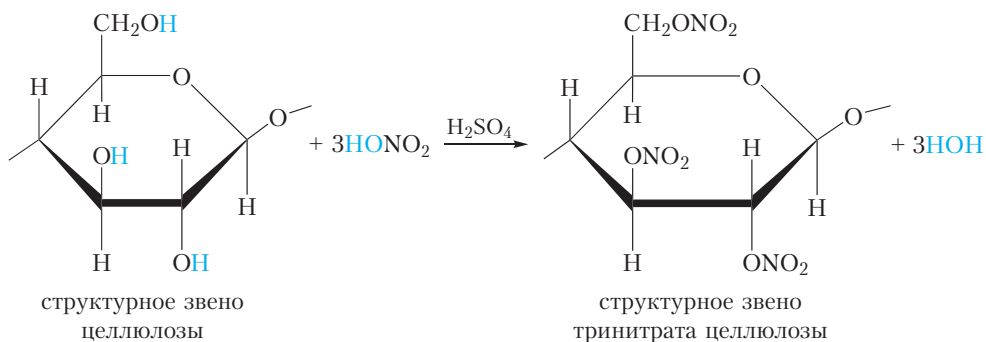


Рис. 44.3. Схема получения ацетатного волокна: 1 — колпачёк с узкими отверстиями; 2 — пучок волокон

макромолекулы которых получены синтетическим путём по реакции поликонденсации. Примером синтетических волокон является полиэфирное волокно лавсан (§ 38).

3. Образование нитратов целлюлозы

Подобно спиртам, целлюлоза образует сложные эфиры с азотной кислотой. При действии на целлюлозу смесью концентрированных азотной и серной кислот происходит постепенное превращение гидроксильных групп в сложноэфирные:



Эфиры целлюлозы с азотной кислотой называются *нитратами целлюлозы*. В случае превращения всех гидроксильных групп в сложноэфирные образуется *тринитрат целлюлозы*. Он является взрывчатым веществом и используется для изготовления бездымного пороха.

Применение целлюлозы

Волокна льна и хлопка, в основном состоящие из целлюлозы, используют для изготовления нитей и тканей.

Сложные эфиры целлюлозы с уксусной кислотой используют для получения искусственного ацетатного волокна (ацетатного шёлка).

Целлюлоза, выделенная из древесины, используется для изготовления бумаги. Для получения бумаги измельченную древесину варят в присутствии кислотных или щелочных реагентов. Получаемую после варки техническую целлюлозу очищают и отбеливают. До начала XIX века листы бумаги изготавливали вручную путём вычерпывания бумажной массы формой с сетчатым дном и сушкой отдельных листов, но в конце XVIII — начале XIX века появились бумагоделательные машины, которые формировали бумагу на непрерывно движущейся конвейерной сетке и наматывали её в огромные рулоны.

Бумага из чистой целлюлозы слишком пористая, чернила и краски на ней расплываются. Таким материалом является фильтровальная бумага, имеющаяся в кабинете химии. При получении высококачественной бумаги для письма и копировальной техники в бумажную массу вводят специальные добавки (мел и другие наполнители, отбеливатели, клей). Поверхность бумаги для копировальной техники подвергают специальной обработке во избежание накапливания на ней статического электричества. Поэтому неудивительно, что некоторые сорта бумаги стоят довольно дорого.

В организме человека нет ферментов, способных расщеплять связи между остатками β -глюкозы. Поэтому, в отличие от крахмала, целлюлоза не может быть питательным веществом для человека. Однако жвачные животные содержат в желудке микроорганизмы, способные расщеплять молекулы целлюлозы, поэтому для жвачных животных целлюлоза является источником энергии.

Целлюлоза является природным полисахаридом, она содержится в клеточных стенках растений.

Молекулярная формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Макромолекулы целлюлозы состоят из остатков β -глюкозы, связанных между собой кислородными мостиками.

В отличие от крахмала, макромолекулы целлюлозы имеют неразветвленное строение, поэтому могут располагаться параллельно друг другу и образовывать между собой множество водородных связей. Этим объясняется высокая прочность целлюлозы.

В результате полного гидролиза целлюлозы образуется глюкоза.

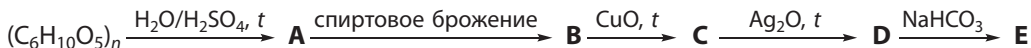
Целлюлоза образует сложные эфиры с уксусной и азотной кислотами.

Целлюлозу используют для получения волокон, бумаги, бездымного пороха.

Вопросы и задания

1. Где в природе встречается целлюлоза?
2. При обработке целлюлозы азотной кислотой в присутствии серной кислоты образуется тринитрат целлюлозы. Напишите уравнение протекающей при этом химической реакции.
3. Что такое искусственные волокна? Напишите уравнение реакции получения триацетата целлюлозы.
4. Средняя относительная молекулярная масса образца целлюлозы составляет 1 420 000. Рассчитайте среднее число структурных звеньев в макромолекуле данного образца целлюлозы.

5. Дана схема превращений органических веществ:



Напишите уравнения протекающих реакций.

6. Природный полимер **A** входит в состав оболочек клеток растений. Конечным продуктом гидролиза **A** является вещество **B**. При действии на **B** аммиачным раствором оксида серебра образуется соединение **C**, обладающее двойственной химической функцией. Приведите формулы веществ **A**, **B**, **C** и уравнения реакций.

7. Укажите области применения целлюлозы. Какие вещества, широко используемые в быту, получают из целлюлозы?

8*. Юный химик решил изучить реакцию целлюлозы с азотной кислотой. Для этого он взял кусочек хлопчатобумажной ткани и поместил её в нитрующую смесь (смесь концентрированных серной и азотной кислот). Примерно через 15 минут он вынул ткань из нитрующей смеси, промыл и высушил. Затем он поджёт кусочки полученной ткани, а также ткань, не подвергшуюся обработке. Исходная ткань с трудом загорелась, выделяя много копоти и дыма, тогда как ткань, обработанная нитрующей смесью, быстро сгорела, не выделяя копоти. Объясните наблюдаемое явление, напишите уравнения протекающих реакций.

Практическая работа 3

Решение экспериментальных задач

1. В трёх пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ:

Вариант 1. Глицерин, глюкоза, формальдегид.

Вариант 2. Формальдегид, глюкоза, этанол.

Вариант 3. Уксусная кислота, глицерин, глюкоза.

Вариант 4. Этанол, сахароза, глюкоза.

С помощью одного реактива (какого?) определите, в какой из пробирок находится каждое из веществ.

2. Опытным путём докажите наличие крахмала в белом хлебе и картофеле.

3. Докажите, что в состав молекулы сахарозы входят остатки глюкозы.

Для этого осуществите гидролиз сахарозы.

Гидролиз сахарозы

В пробирку поместите 0,3–0,5 г сахарозы и 7–8 см³ воды. Раствор разделите на три части. В первую пробирку добавьте 1 см³ разбавленной серной кислоты, центры кипения и кипятите 1–2 минуты. Во вторую пробирку также добавьте кислоту, но нагревание не проводите. Третья пробирка — контрольная. Затем во всех пробирках осуществите качественную реакцию на глюкозу.

Дополнительный эксперимент

Опытным путём докажите наличие глюкозы в составе фруктов (яблоки, груши, виноград и др.)

Глава 4

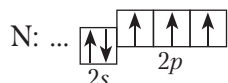
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 45. Строение и физические свойства аминов

Изучая предыдущие параграфы, вы многое узнали о строении и свойствах спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров, углеводов. Молекулы всех этих соединений содержат кислород, поэтому они относятся к кислородсодержащим органическим веществам. В то же время существует большое количество органических соединений, содержащих азот. Этими соединениями являются белки, нуклеиновые кислоты и многие другие. Прежде чем приступить к изучению азотсодержащих органических веществ, рассмотрим строение и свойства известного вам неорганического вещества аммиака.

Строение молекулы аммиака и иона аммония. Донорно-акцепторная связь

Формула аммиака — NH_3 . Рассмотрим, как образуются ковалентные связи в молекуле аммиака. На внешнем электронном слое атома азота имеется три неспаренных электрона:



В атоме водорода — один неспаренный электрон:



Тогда схему образования ковалентных связей в молекуле аммиака можно представить следующим образом:

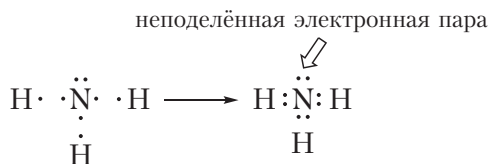
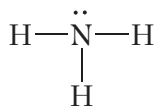
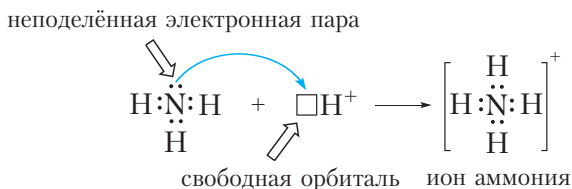


Рис. 45.1. Схема образования ковалентных связей в молекуле аммиака NH_3

Из схемы видно, что три неспаренных электрона атома азота участвуют в образовании трёх ковалентных связей $\text{N}—\text{H}$. В то же время на внешнем слое атома азота остаётся электронная пара. Такая электронная пара называется *неподелённой* электронной парой. Структурная формула аммиака:



Благодаря наличию неподелённой электронной пары атом азота молекулы аммиака может образовать ещё одну ковалентную связь. Например, молекула аммиака способна присоединять катион водорода H^+ , образуя ион аммония:



или

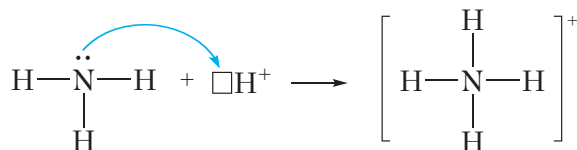


Рис. 45.2. Схема образования иона аммония NH_4^+

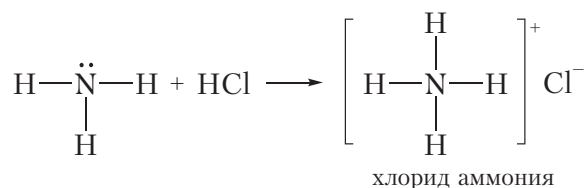
Из рисунка 45.2 видно, что все четыре ковалентные связи $\text{N}—\text{H}$ в ионе аммония одинаковы. Они образованы посредством общих электронных пар между атомами азота и водорода. Однако механизм образования этих связей различается. Три связи $\text{N}—\text{H}$ образуются за счёт неспаренных электронов атомов азота и водорода (рис. 45.1). Такой способ образования ковалентной связи называется *обменным*. Четвёртая связь $\text{N}—\text{H}$ в ионе аммония

образуется за счёт неподелённой электронной пары атома азота и свободной орбитали катиона H^+ (рис. 45.2). Такой способ образования ковалентной связи называется *донорно-акцепторным*. При этом атом азота, предоставляющий электронную пару, называется *донором*, а катион водорода, принимающий электронную пару на свою свободную орбиталь, — *акцептором*.

Вещества, способные присоединять катион водорода H^+ , являются основаниями. Следовательно, аммиак — основание. Основные свойства аммиака проявляются в реакциях с кислотами. В этих реакциях образуются соли аммония:

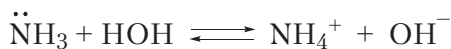


или

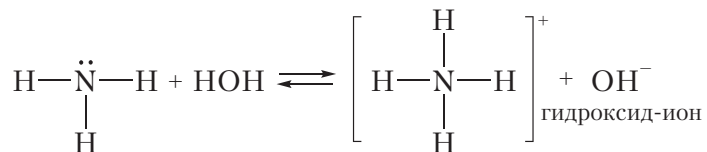


Видно, что в реакции с HCl молекула NH_3 присоединяет катион H^+ и превращается в ион аммония NH_4^+ . В ионе аммония атом азота образует четыре ковалентные связи $\text{N}-\text{H}$, поэтому валентность азота равна IV. В хлориде аммония кроме ковалентных связей $\text{N}-\text{H}$ имеется ионная связь между катионом NH_4^+ и анионом Cl^- .

Аммиак проявляет основные свойства не только при взаимодействии с кислотами, но и с водой. Так, при растворении аммиака в воде протекает обратимая реакция:



или



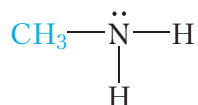
Видно, что при взаимодействии с водой молекула аммиака присоединяет катион водорода. При этом образуются ион аммония NH_4^+ и гидроксид-ион OH^- . Наличие ионов OH^- обуславливает щелочную реакцию водных растворов аммиака.

Перейдём к рассмотрению строения органических азотсодержащих веществ — аминов.

Строение молекул аминов

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

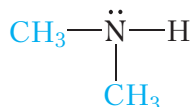
Например, заместим один атом водорода молекулы аммиака на метильный радикал:



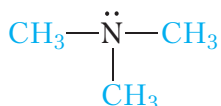
Такое соединение называется *метиламин*. Метиламин представляет собой бесцветный газ ($t_{\text{кип}} = -6^\circ\text{C}$) с резким запахом, напоминающим запах аммиака.

Метиламин является простейшим представителем аминов. Его формулу можно записать следующим образом: CH_3-NH_2 . Видно, что в молекуле метиламина имеется группа $-\text{NH}_2$, которая называется *аминогруппой*.

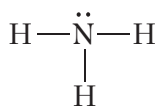
Если заместить два атома водорода молекулы аммиака на метильные радикалы, то получится диметиламин:



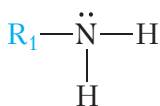
Наконец, при замещении всех трёх атомов водорода молекулы аммиака на метильные радикалы получим триметиламин:



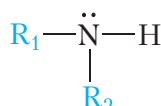
В зависимости от числа замещённых атомов водорода амины делят на **первичные** (замещён один атом водорода), **вторичные** (замещены два атома водорода) и **третичные** (замещены три атома водорода):



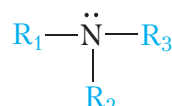
аммиак



первичный амин

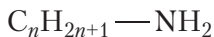


вторичный амин



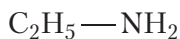
третичный амин

Метиламин $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ является первичным амином. Учитывая, что общая формула алкильных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—}$, легко получить общую формулу гомологов метиламина:



В молекулах аминов, как и в молекуле аммиака, у атома азота имеется неподелённая электронная пара. Благодаря этому амины, как и аммиак, могут присоединять катион водорода H^+ . То есть амины являются органическими основаниями.

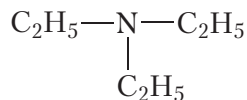
Названия аминов состоят из названий углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, и окончания *-амин*. Приведём названия некоторых аминов:



этиламин

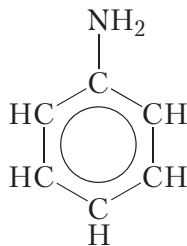


метилэтиламин



триэтиламин

Кроме алкильных радикалов, молекулы аминов могут содержать и другие заместители. Примером такого амина является *анилин*:



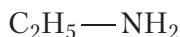
В молекуле анилина группа —NH_2 связана с радикалом $\text{—C}_6\text{H}_5$, который называется *фенил*. Поэтому анилин называют также фениламином.

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, плохо растворимую в воде, с температурой кипения $184\text{ }^\circ\text{C}$. Анилин ядовит.

Изомерия аминов

Метиламин $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ не имеет изомеров.

Следующие представители алкиламинов содержат два атома углерода в молекуле. В этом случае возможно существование двух изомеров:



этиламин



диметиламин

Физические свойства аминов

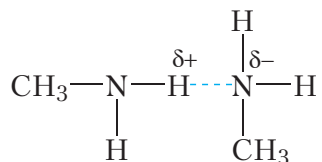
В таблице 45.1 приведены структурные формулы, названия и температуры кипения некоторых насыщенных аминов.

Таблица 45.1. Структурные формулы, названия и температуры кипения насыщенных аминов

Формула	Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	метиламин	-6
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	этиламин	17
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	пропиламин	49
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	бутиламин	78

Из данных таблицы видно, что только метиламин имеет температуру кипения ниже 0°C , следовательно, при нормальных условиях только метиламин является газом.

Более высокие, по сравнению с углеводородами, температуры кипения аминов обусловлены образованием водородных связей между их молекулами:



Полярность связи $\text{N} - \text{H}$ ниже, чем связи $\text{O} - \text{H}$. Поэтому температуры кипения аминов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода.

Подобно аммиаку, низшие амины хорошо растворимы в воде. С ростом углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается. Например, анилин малорастворим в воде. В 100 г воды при комнатной температуре можно растворить примерно 3,5 г анилина.

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

В зависимости от числа замещённых атомов водорода амины делят на первичные (замещён один атом водорода), вторичные (замещены два атома водорода) и третичные (замещены три атома водорода).

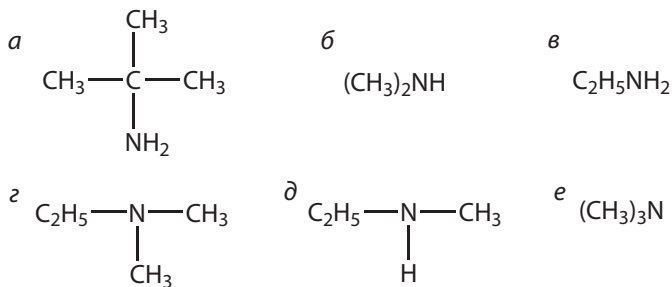
В молекулах аминов, как и в молекуле аммиака, у атома азота имеется неподелённая электронная пара. Поэтому амины могут присоединять катион водорода H^+ и являются органическими основаниями.

Благодаря наличию полярных связей $\text{N}-\text{H}$ между молекулами аминов могут образовываться водородные связи. Поэтому температуры кипения аминов выше температур кипения алканов с таким же числом атомов углерода в молекулах.

Низшие амины хорошо растворимы в воде. С ростом углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается.

Вопросы и задания

1. Приведите примеры реакций, в которых аммиак проявляет свойства основания. Какая частица присоединяется к молекуле аммиака в этих реакциях?
2. Почему водный раствор аммиака окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет?
3. Найдите первичные, вторичные и третичные амины среди веществ, формулы которых:



4. Напишите общую формулу гомологов метиламина.
5. Напишите структурные формулы всех изомеров пропиламина.
6. Изобразите образование водородных связей между молекулами этиламина. Могут ли образовываться водородные связи между молекулами триметиламина?
7. Массовая доля углерода в молекуле гомолога метиламина равна 61,0 %. Приведите возможную формулу этого вещества.