

Тема 10: Спирты (одноатомные, многоатомные), тиолы, простые эфиры

- 1 Общая характеристика одноатомных спиртов: строение, номенклатура, изомерия. Физические свойства спиртов, роль водородной связи
- 2 Химические свойства одноатомных спиртов: кислотно-основные свойства, реакции нуклеофильного замещения с участием спиртов, внутри- и межмолекулярная дегидратация спиртов (образование алкенов и простых эфиров), окисление первичных и вторичных спиртов
3. Многоатомные спирты: особенности химических свойств
4. Промышленные и лабораторные методы получения спиртов
5. Тиолы
6. Простые эфиры

1 Общая характеристика одноатомных спиртов: строение, номенклатура, изомерия. Физические свойства спиртов, роль водородной связи

Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

- одноатомные (одна группа -ОН);
- многоатомные (две и более групп -ОН).

В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты:

- первичные $R-CH_2-OH$;
- вторичные R_2CH-OH ;
- третичные R_3C-OH .



В многоатомных спиртах различают **первично-, вторично- и третичноспиртовые** группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($HO-CH_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-CH(OH)-$) группы.

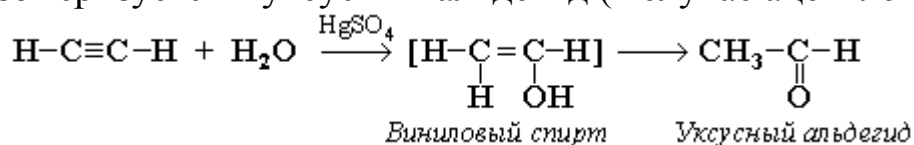
По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

1. предельные, или алканола (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$);
2. непредельные, или алкенола ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$);
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 аллиловый спирт

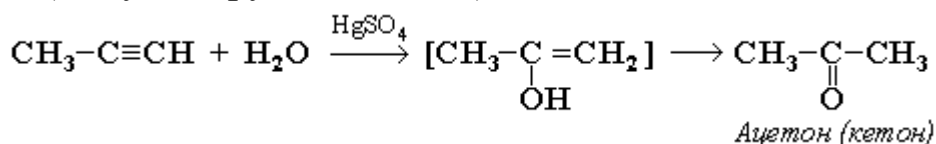
3. ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$).

Непредельные спирты с OH -группой при атоме углерода, соединенном с другим атомом двойной связью, очень неустойчивы и сразу же изомеризуются в альдегиды или кетоны. Например, виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ превращается в уксусный альдегид CH_3-CHO .

Данный процесс подтверждается **реакцией Кучерова** - присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилен):



или в кетон (в случае других алкинов):



Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, являются функциональными производными предельных углеводородов и содержат одну функциональную группу $-\text{OH}$.

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов:

- CH_3OH - метиловый спирт, **метанол**;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этиловый спирт, **этанол**;
- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – пропиловый спирт, **пропанол**;
- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - бутиловый спирт, **бутанол**;
- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ – амиловый спирт, **пентанол**;
- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ – гексиловый спирт, **гексанол**;
- $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ – гептиловый спирт, **гептанол**;
- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ – октиловый спирт, **октанол**;
- $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ – нониловый спирт, **нонанол**;
- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ – дециловый спирт, **деканол**.

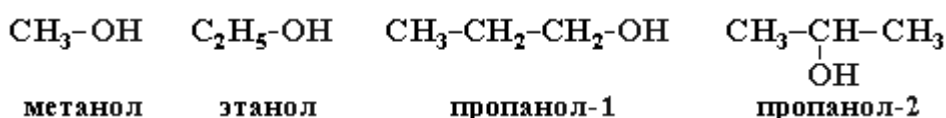
Двухатомные спирты (гликоли) имеют общую формулу: $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$, являются производными углеводородов, в которых две гидроксильные группы замещают два атома водорода в углеводородной молекулы.

Простейший представитель: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ этиленгликоль

Трёхатомные спирты (алкантриолы) содержат три гидроксогруппы при разных атомах углерода, общая формула: $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. Простейший представитель: глицерин

Номенклатура спиртов

- Широко распространены **тривиальные названия**:
метиловый спирт – древесный спирт;
этиловый спирт – винный спирт.
- **Систематические названия** даются по названию углеводорода с добавлением суффикса **-ол** и **цифры**, указывающей положение гидроксогруппы (если это необходимо):

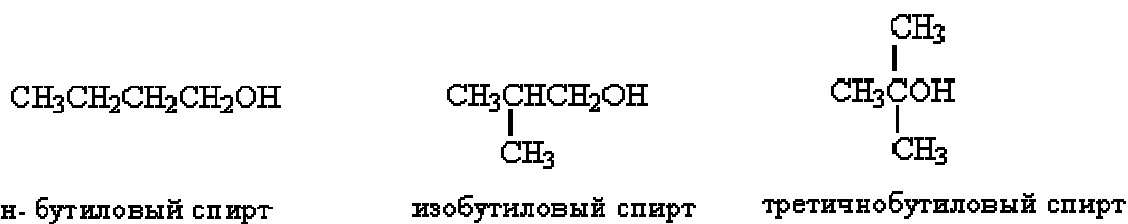


Нумерация ведется от ближайшего к OH-группе конца цепи. Цифра, отражающая местоположение OH-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса "ол". Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-2-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального языка.

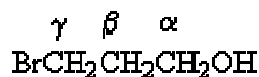
В полифункциональных соединениях при наличии функциональных групп старше гидроксильной, последняя обозначается приставкой **окси-** или **гидрокси-**.

Аналогично, **названия** даются **двухатомным и трёхатомным спиртам**, за исключением того, что в названиях двухатомных спиртов к названию углеводорода добавляется **суффикс –диол**, а в названиях трёхатомных спиртов к названию углеводорода добавляется **суффикс –триол**.

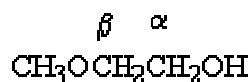
По другому способу (**радикально-функциональная номенклатура**) названия спиртов производят **от названий алкильных радикалов с добавлением слова "спирт"**. В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, н-пропиловый спирт, изопропиловый спирт.



В этой номенклатуре положение заместителя в алкильной группе обозначается буквами греческого алфавита.

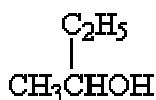


γ -бромпропиловый спирт

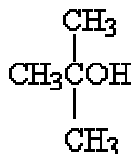


β -метоксиэтиловый спирт

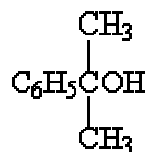
По **рациональной номенклатуре** за основу выбирается атом углерода, с которым связана гидроксогруппа. Именно этот атом углерода с гидроксогруппой и обозначается словом «карбинол». Названия предельных одноатомных спиртов строятся из названий углеводородных радикалов с **добавлением слова «карбинол»**:



метилэтилкарбинол



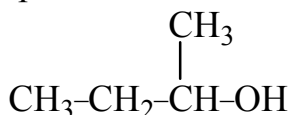
триметилкарбинол



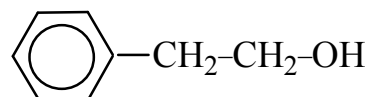
диметилфенилкарбинол

Эта номенклатура удобна для самых простых спиртов, т.к. в ней легко различаются первичные, вторичные и третичные спирты.

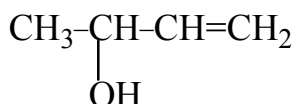
Примеры:



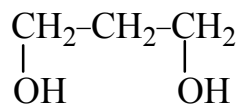
втор.бутиловый спирт
метилэтилкарбинол
2-бутанол



β -фенилэтиловый спирт
бензилкарбинол
2-фенилэтанол



3-бутен-2-ол



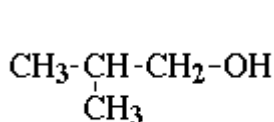
пропан-1,3-диол

Изомерия:

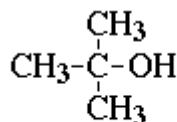
Для спиртов характерны следующие виды изомерии:

1. структурная изомерия:

- углеродного скелета

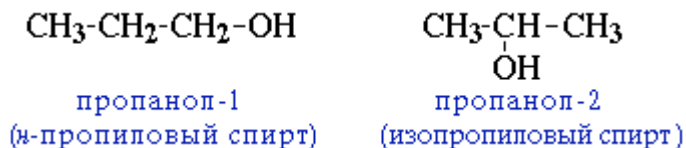


2-метилпропанол-1
(изобутиловый спирт)



2-метилпропанол-2
(трет-бутиловый спирт)

- изомерия положения OH-группы (начиная с C₃)



- межклассовая

Предельные одноатомные спирты изомерны простым эфирам, например: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (пропанол-1) изомерен метилэтиловому эфиру $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$. Оба эти соединения имеют в своём составе три атома углерода, восемь атомов водорода и один атом кислорода.

2. пространственная изомерия

– *оптическая (зеркальная)*:

бутанол-2 $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3$, в молекуле которого второй атом углерода связан с четырьмя различными заместителями, существует **в форме двух зеркальных изомеров**. Таким образом, формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ соответствует 5 изомерных спиртов (4 структурных изомера и один из них - бутанол-2 - в виде двух зеркальных изомеров).

– *цис-транс-изомерия* характерна для непредельных спиртов.

Физические свойства. Газов в гомологическом ряду нет. Это жидкости. Начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ до $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{OH}$ – маслообразные и с $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{OH}$ — твердые вещества. $T_{\text{кип}} \text{CH}_3\text{OH}=65^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=78^\circ\text{C}$, $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0,8 \text{ г/см}^3$

Первичные спирты с разветвлённой цепью обычно имеют более низкие температуры кипения. Для **третичных спиртов** характерны наиболее высокие температуры плавления. Спирты с количеством атомов углерода 12 и выше – **твёрдые вещества**.

Все спирты **легче воды** (плотность ниже единицы).

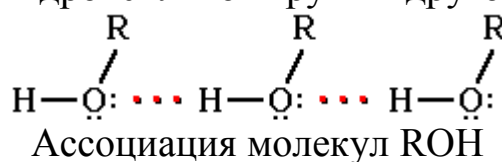
Низшие спирты имеют специфический (алкогольный) запах, спирты с C_4 и C_5 обладают сладковатым, удушливым запахом, а от C_6 до C_{11} – неприятным. Высшие спирты запаха не имеют.

Простейшим представителем двухатомных спиртов является этиленгликоль или просто гликоль. Так же как и другие низшие гликоли, **этиленгликоль – бесцветная, сиропообразная жидкость, не имеет запаха, обладает сладким вкусом**. При приёме внутрь – ядовита. Температура кипения $+197^\circ\text{C}$, температура плавления -13°C .

Представителем трёхатомных спиртов является **глицерин – это бесцветная жидкость, без запаха, сладкая на вкус**. По внешнему виду напоминает сироп. Очень гигроскопичен, смешивается с водой в любых соотношениях.

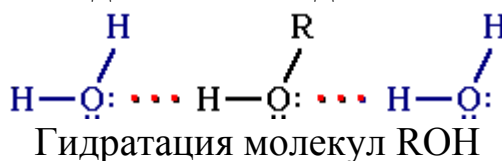
Температура кипения спиртов выше, чем у соответствующих предельных углеводородов с тем же количеством углеродных атомов. Это

свойство объясняется образованием **водородных связей** между атомом водорода (содержит избыточный положительный заряд) гидроксильной группы одной молекулы и атомом кислорода (содержит избыточный отрицательный заряд) гидроксильной группы другой молекулы:



При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам температуры кипения и плавления резко возрастают.

Образование водородных связей с молекулами воды способствует растворимости гидроксосоединений в воде:



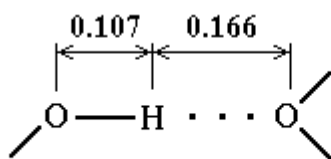
Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксосоединений к одноатомным. **Метанол, этанол, пропанол, изопропанол, этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях.**

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен взаимодействовать с не поделенной парой электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает **водородная связь**, которая графически обозначается тремя точками:



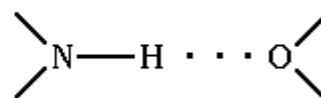
Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями.

Длина связи, нм:



Энергия связи:

25 кДж/моль



10 кДж/моль

Е вод.св.= 25-26 кДж/моль;

$E(\text{C-H}) = 415 \text{ кДж/моль};$
 $E(\text{C-O}) = 350 \text{ кДж/моль};$
 $E(\text{O-H}) = 463 \text{ кДж/моль}$

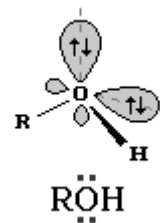
Водородные связи влияют на физические и химические свойства вещества.

Этиловый спирт (этанол) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ – бесцветная жидкость, горит слабосветящимся пламенем. Этиловый спирт так же как метиловый смешивается с водой в любых отношениях.

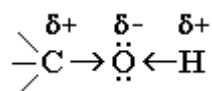
Спирт, с содержанием **воды 4-5 %** называют **ректификатором**, а спирт, содержащий только доли процента воды, называют **абсолютным спиртом**.

2. Химические свойства одноатомных спиртов

Свойства спиртов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.



Связи O-H и C-O – полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и углерода (2,4). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода:



Дипольный момент связи C-O составляет $0,70D$, а связи O-H – $1,51D$. Разрыв таких связей происходит преимущественно гетеролитически (по ионному механизму).

Атому кислорода в спиртах свойственна sp^3 -гибридизация. В образовании его связей с атомами C и H участвуют две $2sp^3$ -атомные орбитали, валентный угол C-O-H близок к тетраэдрическому (около 105°). Каждая из двух других $2sp^3$ -АО кислорода занята неподеленной парой электронов.

Электронные эффекты ОН-группы. Гидроксогруппа проявляет **отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект)** по отношению к углеводородному радикалу и в спиртах выступает как электроноакцепторный заместитель. В фенолах, где ОН-группа находится при sp^2 -атоме углерода, кроме того, она проявляет **положительный мезомерный эффект (+M)**, предоставляя не поделенную электронную пару кислорода в π -систему сопряжения бензольного кольца. Вследствие большей подвижности π -электронов $+M$ -эффект сильнее, чем $-I$ -эффект, т.е. **гидроксогруппа в фенолах является электронодонорным**

заместителем (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах).

В химических реакциях гидроксосоединений возможно разрушение одной из двух связей:

- С–ОН с отщеплением ОН-группы
- О–Н с отщеплением водорода.

Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена ОН или Н, или реакция отщепления (элиминирования), когда образуется двойная связь.

Полярный характер связей **С–О** и **О–Н** способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по ионному механизму. При разрыве связи О–Н с отщеплением протона H^+ проявляются кислотные свойства гидроксосоединения, а при разрыве связи С–О - свойства основания и нуклеофильного реагента.

Таким образом, гидроксосоединения могут вступать в многочисленные реакции, давая различные классы соединений. Вследствие доступности гидроксосоединений, в особенности спиртов, каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных соединений.

Реакции по связи О–Н.

К наиболее характерным реакциям гидроксосоединений, идущим с разрывом связи О–Н, относятся:

- реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства);
- реакции замещения атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров);
- реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании.

Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов. Реакционная способность одноатомных спиртов в реакциях по связи О–Н:

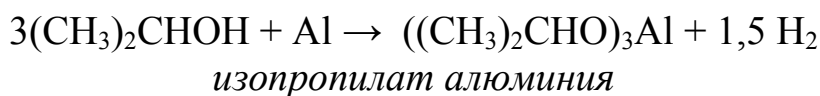
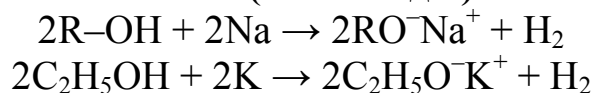
Многоатомные спирты > CH_3OH > первичные > вторичные > третичные.

Если в многоатомных спиртах ОН-группы находятся при соседних атомах углерода, то вследствие взаимного влияния этих групп (**–I-эффект одной ОН-группы по отношению к другой**), разрыв связи О–Н происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

Многоатомные спирты с не соседними ОН-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп ОН).

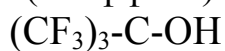
1. Реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства)

Одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др), образуя соли - **алкоголяты (алкоксиды)**:



Названия алкоголятов производятся из названий соответствующих спиртов. Однако спирты реагируют с натрием и другими щелочными металлами не так бурно, как вода, причём по мере увеличения числа углеродных атомов в углеводородных радикалах спиртов, реакция протекает менее интенсивно. **Высшие спирты реагируют с натрием только при нагревании.** В этой реакции спирты **проявляют свойства кислот**, хотя **практически они представляют собой нейтральные вещества**: не показывают ни кислой, ни щелочной реакции на лакмус, не проводят электрический ток.

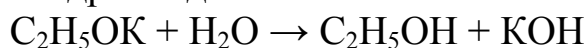
Если в радикале любого спирта есть атом галогена или любой другой электроноакцепторный заместитель, то кислотные свойства спиртов усиливаются, так как атом галогена или заместитель оттягивает на себя электронную плотность (-I-эффект):



Данный спирт способен вытеснять угольную кислоту из её солей, то есть кислотные свойства резко возрастают.

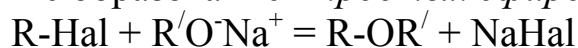
Алкоколяты – твёрдые вещества, обычно хорошо растворимые в соответствующем спирте.

Алкоколяты под действием воды полностью гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:

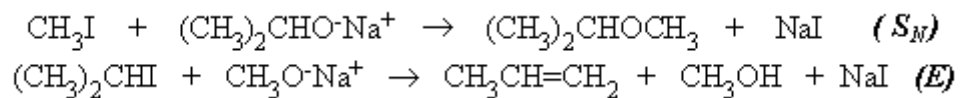


Алкоколяты металлов обладают сильными основными и нуклеофильными свойствами в отличие от спиртов (см. ниже).

Спирты – слабые нуклеофилы. Для увеличения нуклеофильности их превращают в алкоколяты, которые способны взаимодействовать с галогенпроизводными с образованием *простых эфиров*:



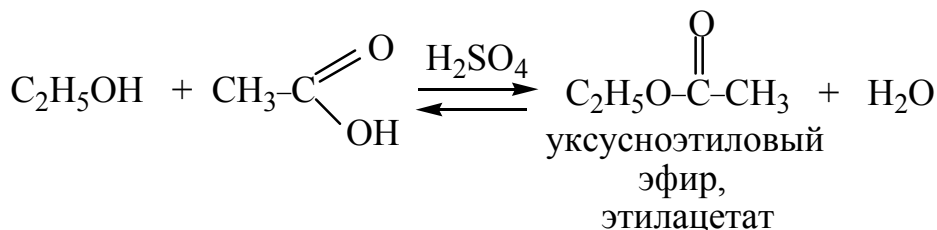
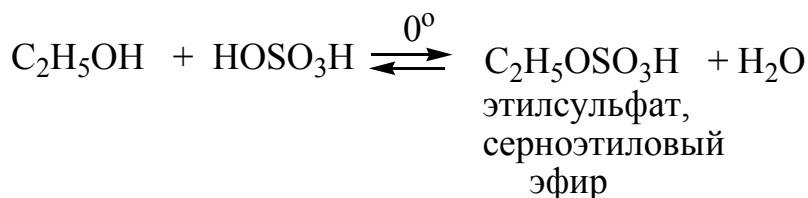
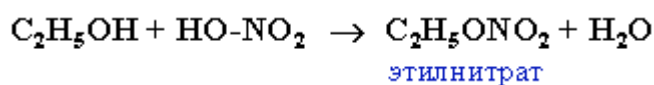
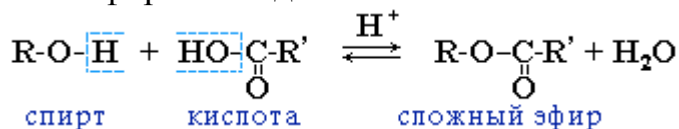
Однако алкоколят-ионы не только сильные нуклеофилы, но и сильные основания. Поэтому их взаимодействие с алкилгалогенидами может привести как к замещению, так и к элиминированию в зависимости от температуры и структуры алкилгалогенида и алкоколята. Например, для получения метилизопропилового эфира необходимо использовать метилиодид и изопропилат-анион, а не изопропилиодид и метилат-анион, так как в последнем случае будет доминировать реакция отщепления:



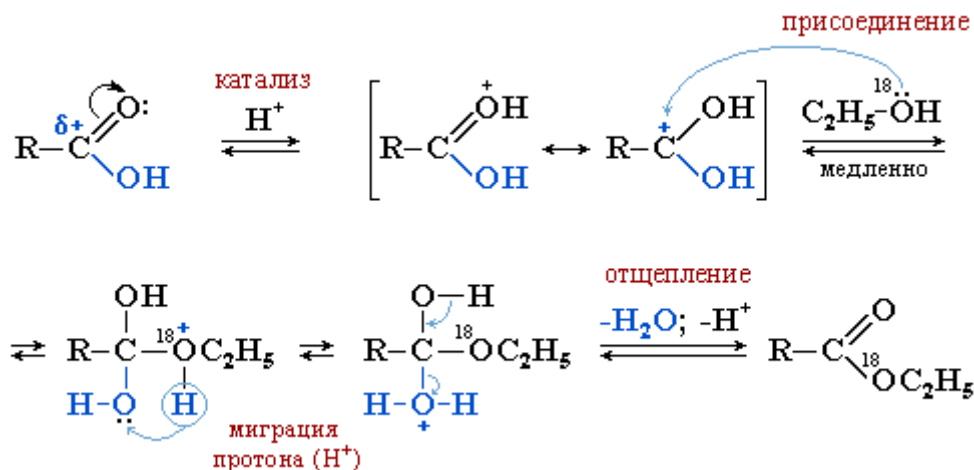
2. Реакция этерификации - образование сложных эфиров. (нуклеофильные свойства спиртов)

Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя **сложные эфиры**, причём **атом водорода отщепляется от гидроксигруппы спирта**.

Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами с образованием сложных эфиров и воды:



Механизм реакции этерификации. Образование сложных эфиров при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (этерификация) происходит в условиях кислотного катализа как реакция *нуклеофильного замещения*. При этом в молекуле карбоновой кислоты RCOOH замещается гидроксильная группа -ОН на группу -OR' от молекулы спирта R'OH (в приведенном ниже примере R' = C₂H₅). То, что гидроксил отщепляется именно от молекулы кислоты доказано с помощью *метода меченых атомов*. Если молекула исходного спирта содержит изотоп кислорода ¹⁸O, то этот "меченый атом" оказывается в молекуле сложного эфира.



Реакция включает несколько обратимых стадий.

Стадия I. Активация карбоновой кислоты под действием катализатора – сильной кислоты (например, конц. H_2SO_4), превращающей нейтральную молекулу в карбокатион.

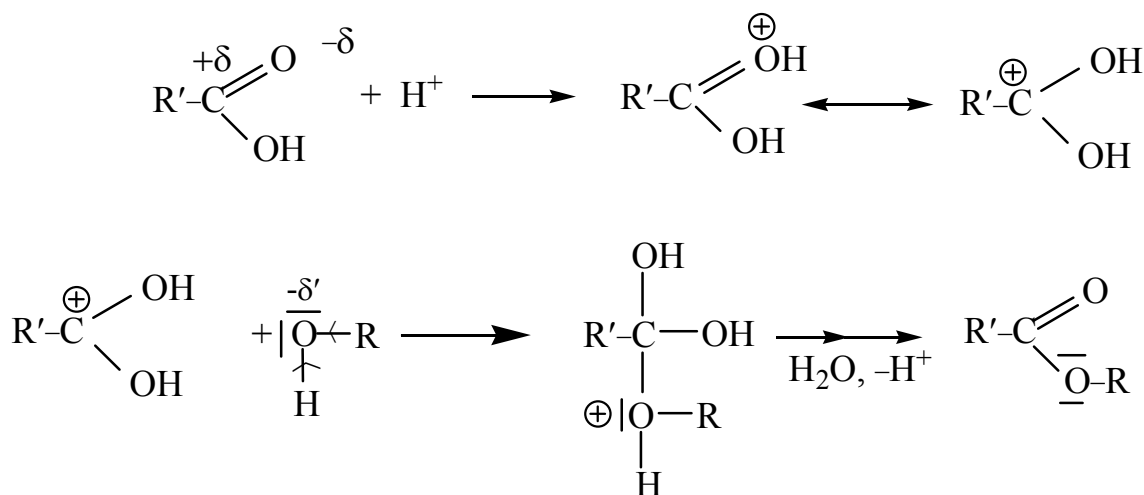
Стадия II (лимитирующая). Нуклеофильное присоединение спирта к карбокатиону.

Стадия III. Миграция протона H^+ и формирование хорошей уходящей группы H_2O .

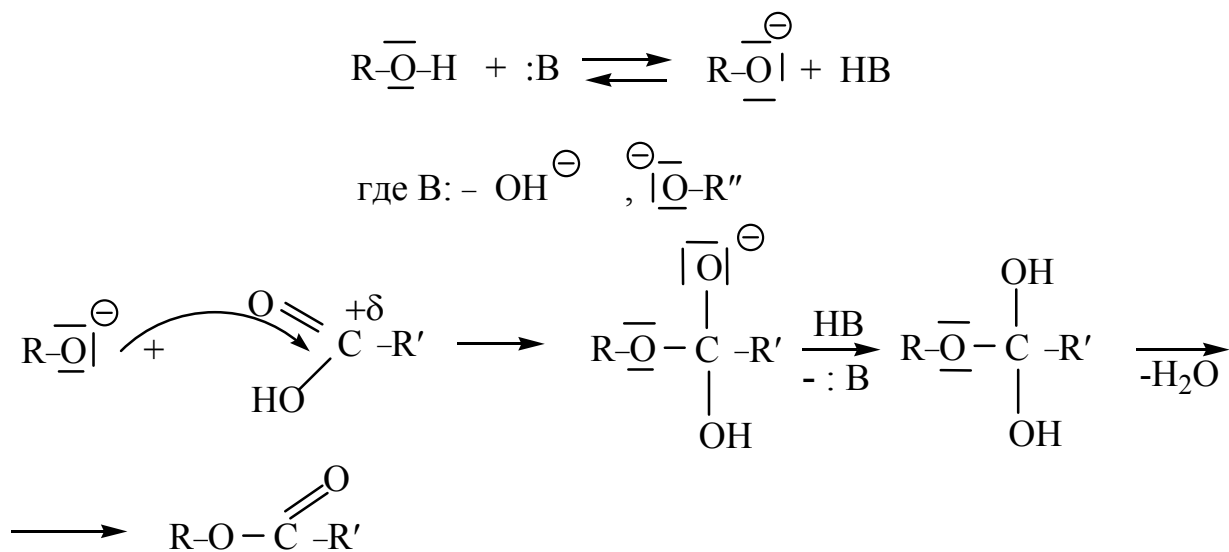
Стадия IV. Отщепление воды и катализатора (H^+) от неустойчивого продукта присоединения с образованием сложного эфира.

Данный процесс классифицируют как реакцию *присоединения-отщепления*, т.к. сначала образуются продукты нуклеофильного присоединения (стадия II), которые затем вследствие неустойчивости отщепляют "хорошую уходящую группу" (воду).

Процесс этерификации катализируется как кислотами, так и основаниями. Механизм кислотного катализа заключается в протонировании кислорода карбоксильной группы, что приводит к увеличению электронного дефицита на атоме углерода карбоксильной группы и ускорению атаки молекулой спирта – нуклеофильным реагентом.



Механизм основного катализа заключается в повышении нуклеофильности молекулы спирта по обменной реакции:

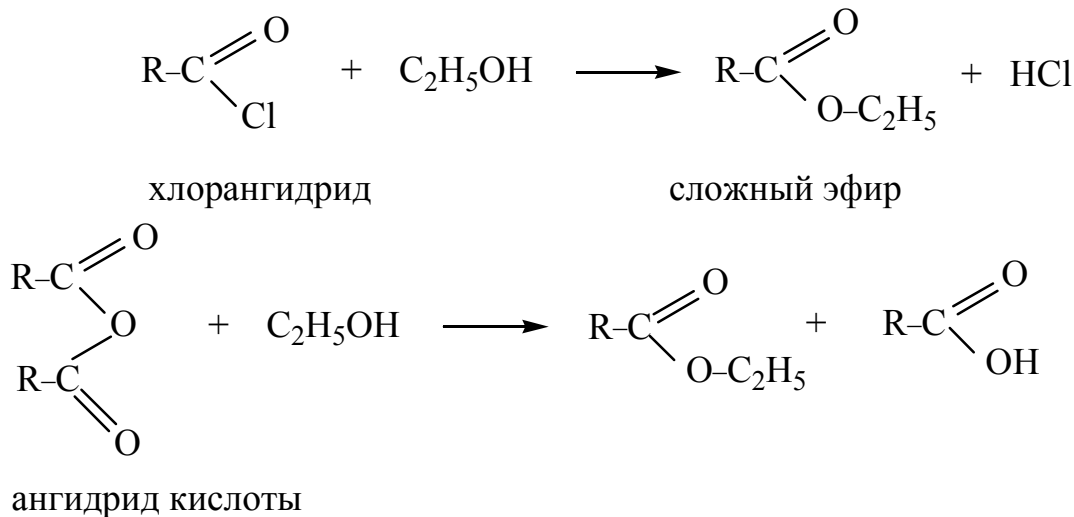


Реакционная способность спиртов в реакции этерификации уменьшается в ряду:

первичные > вторичные > третичные

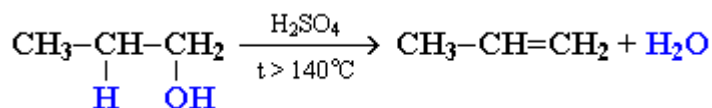
Такое изменение реакционной способности объясняется пространственными факторами.

Спирты легко реагируют с сильными ацилирующими реагентами – хлорангидридами и ангидридами кислот с образованием сложных эфиров:

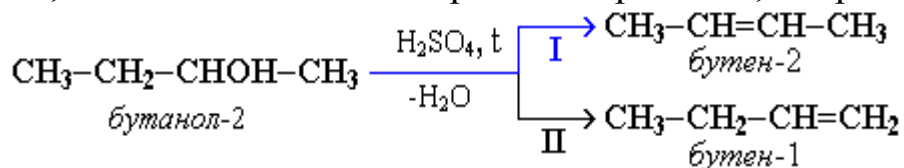


3. Реакции дегидратации спиртов. Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как внутримолекулярная или межмолекулярная реакция.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании выше 140 °С.

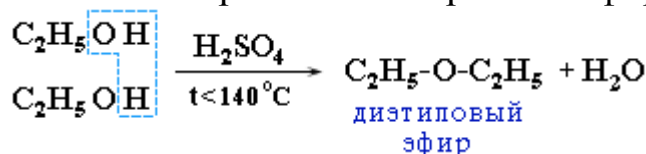


В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:



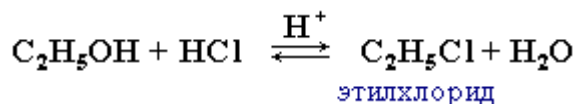
дегидратация идет преимущественно в направлении I, т.е. по **правилу Зайцева** – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при температуре ниже 140°C с образованием простых эфиров:



Реакции протекающие с разрывом $\text{R}-\text{OH}$ связи

1. Реакция с галогеноводородами. Замещение гидроксила OH на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора – сильной минеральной кислоты (например, конц. H_2SO_4). При этом спирты проявляют свойства слабых оснований.



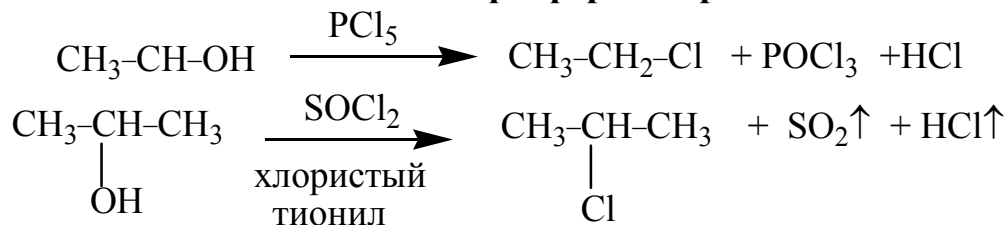
Механизм реакции - нуклеофильное замещение S_N .

Нуклеофил – хлорид-анион Cl^- – замещает группу HO^- . Данная реакция является одним из способов получения галогеноуглеводородов.

Реакционная способность галогеноводородов в реакциях со спиртами уменьшается в ряду:

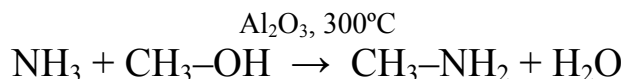


2. Реакции с галогенидами фосфора и серы



Эти реакции протекают без побочных продуктов, быстро и с высоким выходом.

3. Спирты могут служить алкилирующими агентами в реакциях получения аминов, но спирты менее реакционноспособны (чем галогенпроизводные), поэтому реакция идет в более жестких условиях (Al_2O_3 , ThO_2 , 300°C):



Дополнительный материал: Чувствительной реакцией на этиловый спирт (хотя и недостаточно специфичной) является так называемая йодоформная проба: образование характерного желтого осадка йодоформа при действии на спирт йода и щелочи:

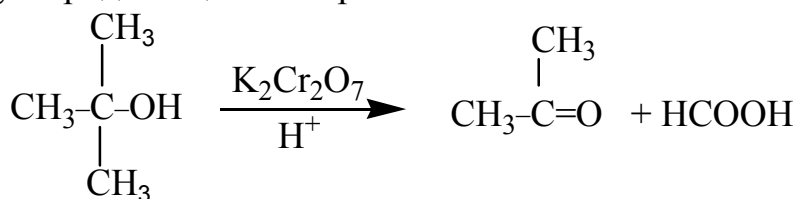


Таким способом удастся установить наличие спирта в воде даже при концентрации 0,05 %.

Окисление спиртов

Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при $t=300\text{-}500^\circ\text{C}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$; CrO_3 /пиридин; KMnO_4/H^+ ; MnO_2 и др.), а также дегидрируются при $100\text{-}300^\circ\text{C}$ над Cu , Ag , Ni , Pt и др.

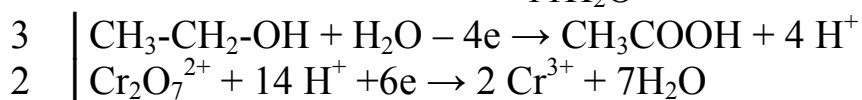
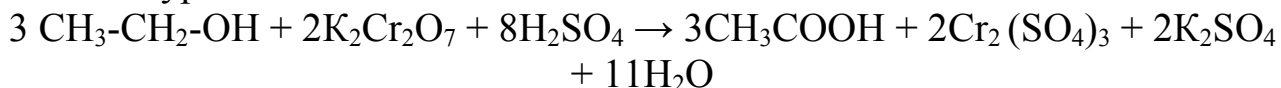
Независимо от выбранных условий **первичные спирты** окисляются до альдегидов, **вторичные** до кетонов. Альдегиды далее окисляются до кислот без изменения числа атомов углерода, а кетоны с разрывом C-C связей до смеси кислот. **Третичные спирты** окисляются в жестких условиях с разрывом углеродной цепи с образованием смеси кетонов и кислот.



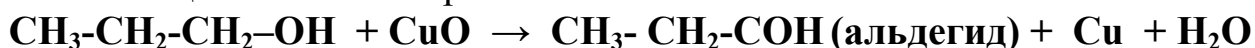
трет.бутиловый
спирт

диметилкетон метановая
кислота

Реакции неполного окисления спиртов в лабораторных условиях осуществляются под действием таких окислителей как: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CuO . Внешне реакция реакций окисления проявляется в том, что в случае **перманганата калия** исчезает его фиолетовая окраска, а в случае **хромовой смеси** её оранжевый цвет переходит в зелёный согласно уравнению:



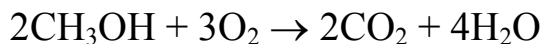
При реакции неполного окисления под действием оксида меди (II), меняется цвет катализатора:



Если к раствору прилить фуксинсернистую кислоту, то при появлении альдегида, раствор будет окрашиваться в розовый цвет.

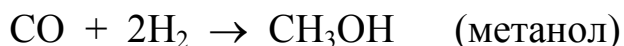
Фуксинсернистая кислота: 0,2 г химически чистого основного фуксина растворяют в 120 мл горячей воды. После охлаждения раствора добавляют 6 г безводного сульфита натрия, растворенного в 20 мл воды, а затем 4 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19). Доводят водой до 200 мл, фильтруют и переливают в темную склянку с притертой пробкой. Реактив должен быть бесцветным или слегка желтоватым.

Полное окисление происходит при горении, например:



Отдельные представители.

Метиловый спирт. Следует отметить **сильную ядовитость** CH_3OH . В то же время он используется как растворитель, из него получают формальдегид (необходимый для производства пластмасс), им денатурируют этиловый спирт и используют как горючее. В промышленности его получают из смеси CO и H_2 под давлением над нагретым катализатором (ZnO и др.), при сухой перегонке древесины (древесный спирт):



(Пары спирта с воздухом образуют взрывоопасные смеси. ЛВЖ, $T_{\text{всп.}}=8^\circ\text{C}$).

От контакта с сильными окислителями (дымящая HNO_3), CrO_3 и Na_2O_2 метанол самовозгорается.

Этиловый спирт (этанол, винный спирт). Бесцветная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. С водой образует азеотроп (96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 4 % H_2O). Химическим способом (осушая CaO , CuSO_4 , Ca) можно получить абсолютный спирт. Используется при получении каучуков, а также как растворитель, в парфюмерии (духи, одеколоны), горючее, дезинфицирующее средство, алкогольный напиток, на его основе готовят лекарства. (ЛВЖ, $T_{\text{всп.}}=13^\circ\text{C}$). С добавкой ядовитых дурно пахнущих веществ он называется денатуратом. Получают спирт в результате брожения сахаристых веществ, из целлюлозы (гидролизный спирт), гидратацией этилена в присутствии серной кислоты, восстановлением уксусного альдегида водородом, уксусный альдегид в свою очередь получают по реакции Кучерова с использованием ацетилена (см. стр. 66). *Добавка метилового и этилового спиртов к моторному топливу способствует полноте сгорания топлива и устраняет загрязнение атмосферы.*

Физиологически этиловый спирт действует на организм как наркотик, к которому появляется пристрастие, и который разрушает психику.

Пропиловый спирт (первичный пропиловый спирт, или пропанол-1) представляет собой бесцветную жидкость, смешивающуюся с водой,

имеет температуру плавления -127°C , температуру кипения $+92,2^{\circ}\text{C}$. Этот спирт входит в состав сивушного масла.

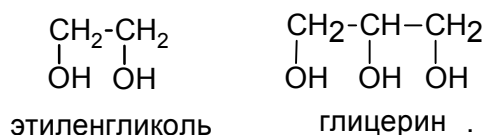
Изопропиловый спирт (вторичный пропиловый спирт, или пропанол-2) – бесцветная жидкость со слабым запахом, температура кипения $+82,3^{\circ}\text{C}$, хорошо смешивается с водой. Применяется для получения ацетона, как заменитель этилового спирта в качестве растворителя и в парфюмерии. Получают из пропилена (содержащегося в газах крекинга нефти, или получаемого из пропана природных газов) путём его гидратации.

Бутиловые спирты имеют температуры кипения и плавления выше, чем у ранее описанных спиртов, они труднее растворяются в воде, чем спирты с меньшим числом углеродных атомов. Бутиловые спирты обладают характерными запахами, а первичный изобутиловый спирт входит в состав сивушного масла.

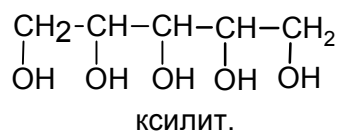
Амиловые спирты существуют в виде 8 изомеров, наибольшее значение имеет изоамиловый спирт 2-метилбутанол-4 – бесцветная, трудно растворимая в воде жидкость с температурой кипения $+132^{\circ}\text{C}$, и 2-метилбутанол-1 – жидкость с менее резким запахом и температурой кипения $+129^{\circ}\text{C}$. Оба спирта являются главными составными частями сивушного масла.

3. Многоатомные спирты: особенности химических свойств

Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются *двухатомный* спирт этандиол-1,2 (этиленгликоль), и *трехатомный* спирт пропантриол-1,2,3 (глицерин):



Существуют многоатомные спирты, содержащие и большее количество групп --OH в молекуле, например, пятиатомный спирт ксилит, который используют в качестве заменителя сахара:

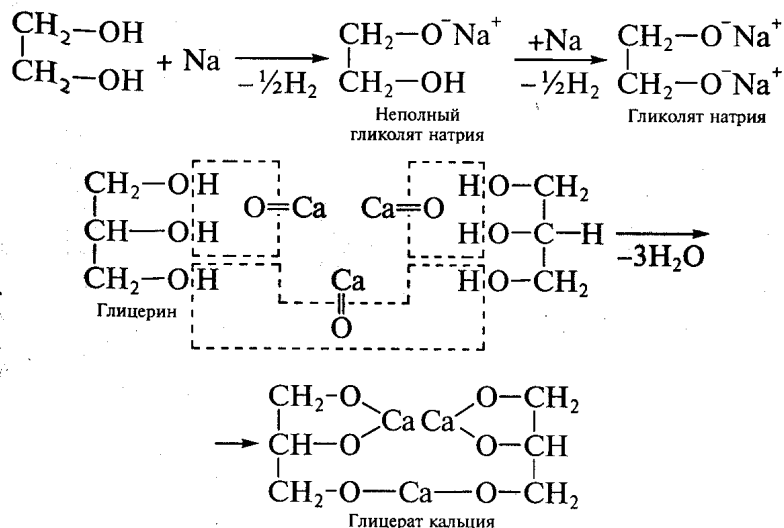


Гликоли, в которых две спиртовые гидроксильные группы расположены в цепи рядом – при соседних атомах углерода, называются α -гликолями (например, этиленгликоль, пропиленгликоль). Гликоли со спиртовыми группами, расположенными через один углеродный атом, называются β -гликолями (триметиленгликоль).

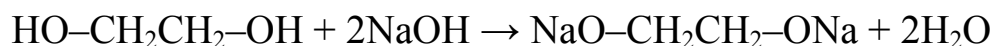
Многоатомные спирты вступают во все реакции, свойственные одноатомным спиртам. Так, они образуют алкоголяты, простые и сложные

эфиры, превращаются в галогенопроизводные (при замене гидроксильных атомами хлора), в непредельные соединения и т. д.; они способны окисляться с образованием молекул, имеющих альдегидные группы или карбонильные кетонные группы (или те и другие) в зависимости от положения окисляющихся спиртовых групп.

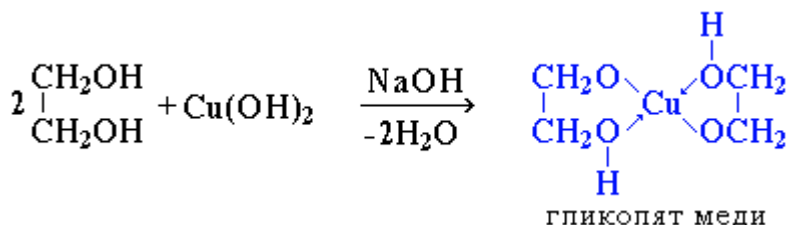
1. Многоатомные спирты могут образовывать соли (гликоляты, глицераты) не только с активными металлами, но и с их оксидами, гидроксидами, а также с ионами некоторых тяжелых металлов:

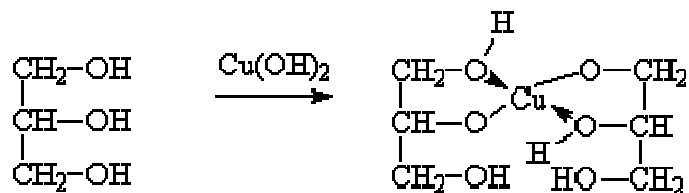


Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (*-I*-эффект OH-групп) являются **более сильными кислотами**, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:



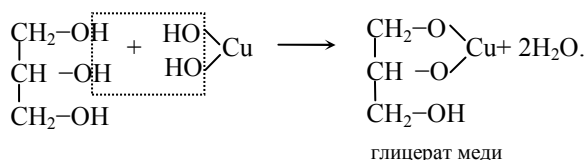
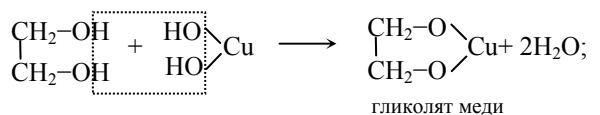
Образование солей с ионами меди (II) служит качественной реакцией на многоатомные спирты, так как образующееся комплексное соединение имеет интенсивную синюю окраску (**качественная реакция**):





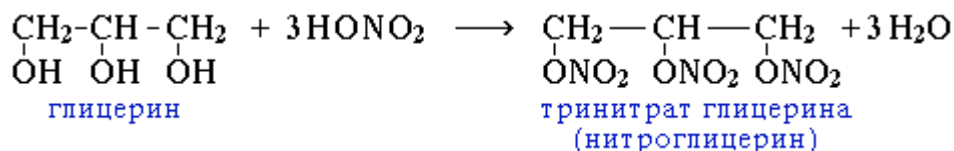
глицерат меди

Упрощенный тип записи уравнений химических реакции:



Многоатомные спирты с не соседними ОН-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп ОН).

2. С кислотами многоатомные спирты так же образуют сложные эфиры. Разница состоит в том, что **реакции этерификации** может подвергаться либо одна гидроксильная группа с образованием моноэфира, либо несколько групп – с образованием диэфиров, триэфиров и т. д.

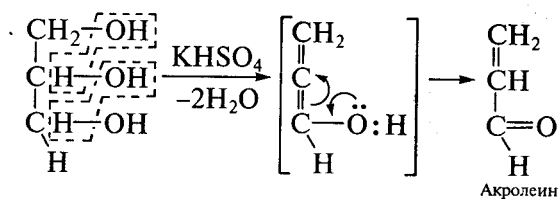


В результате приведённой выше реакции из глицерина и трёх молекул азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты образуется полный сложный эфир глицерина и азотной кислоты – **глицеринтринитрат** (в технике называется **нитроглицерин**). По внешнему виду это тяжёлое масло; нитроглицерин не растворим в воде, но хорошо растворяется в спирте и других органических растворителях; при охлаждении кристаллизуется (температура плавления 13 °С); очень ядовит. **Нитроглицерин – сильно взрывчатое вещество**. При ударе или детонации он мгновенно разлагается по уравнению:



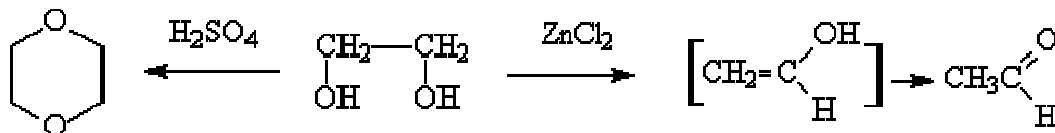
3. Глицерин также подвергается **внутримолекулярной дегидратации** под действием водоотнимающих средств или при нагревании с

образованием непредельного альдегида – акролеина (обладает резким раздражающим запахом пригоревших жиров).

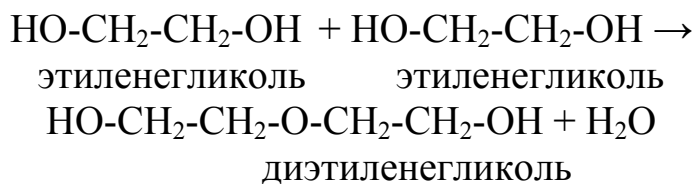


Акролеин обладает чрезвычайно резким, неприятным запахом и раздражает слизистые оболочки носа и глаз. С помощью этой реакции можно обнаружить глицерин в смеси.

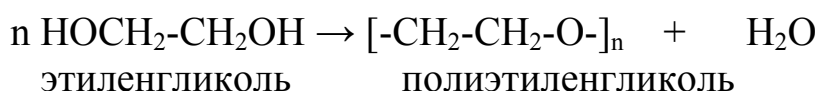
Этиленгликоль относительно легко дегидратируется. Нагревание этиленгликоля с серной кислотой дает в результате межмолекулярной дегидратации 1,4-диоксан, тогда как в присутствии хлорида цинка реакция протекает по внутримолекулярному механизму, при этом образуется ацетальдегид.



При **межмолекулярной дегидратации этиленгликоля** происходит образование диэтиленгликоля (простой эфир):



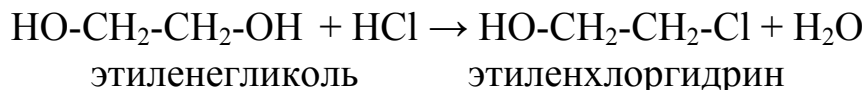
Этот процесс может идти и дальше – с образованием полимера:



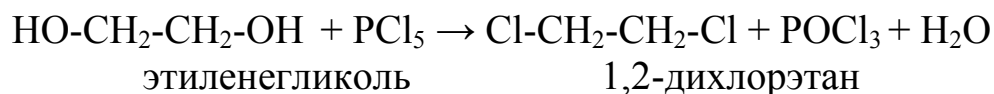
Полигликоли – ценные растворители, применяются в производстве синтетических моющих средств. Данная реакция получения полигликоля является **реакцией поликонденсации**.

Реакциями поликонденсации называют различные процессы образования высокомолекулярных веществ, при которых соединение исходных мономерных молекул сопровождается выделением таких низкомолекулярных веществ как H_2O , HCl , NH_3 и др. Поэтому молекулярная масса продуктов поликонденсации не является суммой молекулярных масс исходных молекул, и этим реакция поликонденсации отличается от реакции полимеризации.

4. Для двух- и многоатомных спиртов так же характерна реакция замещения гидроксильных групп на галоген. Одна или обе гидроксогруппы гликолей могут быть замещены на атомы галогенов. Если на гликоль действовать хлороводородом, атом хлора замещает только одну гидроксогруппу и образуются так называемые **хлоргидрины гликолей**:

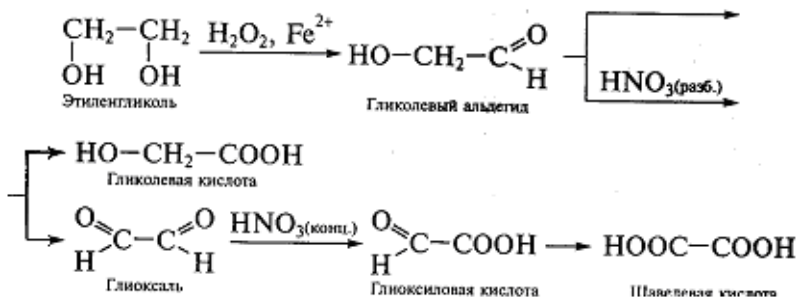


При действии хлорида фосфора (V) атомы хлора замещают обе гидроксильные группы:



При взаимодействии хлороводорода с глицерином образуются хлоргидрины (моно- или ди-).

5. Продукты **окисления многоатомных спиртов** многообразны, поскольку являются результатом последовательного окисления каждой гидроксильной группы до карбонильной и карбоксильной. Так, в случае этиленгликоля, в зависимости от условий окисления и характера окислителя, могут получиться следующие продукты:



Все эти продукты являются метаболитами обменных процессов в живых организмах.

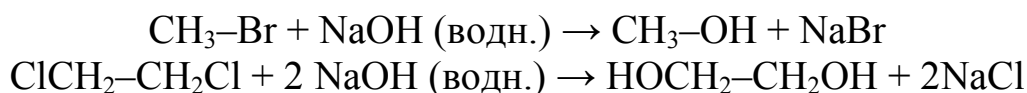
4. Промышленные и лабораторные методы получения спиртов

В свободном виде спирты встречаются редко и в незначительных количествах.

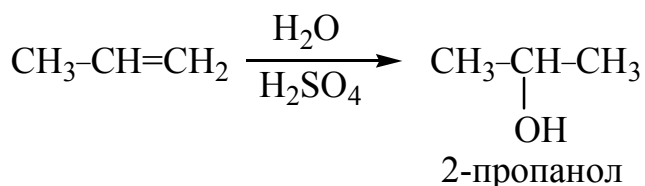
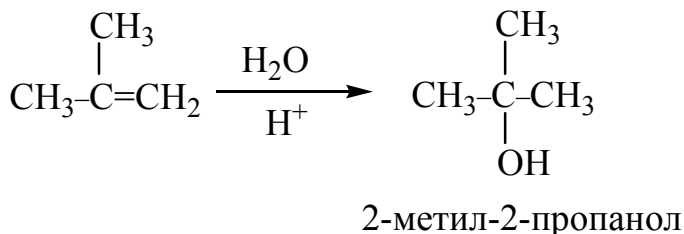
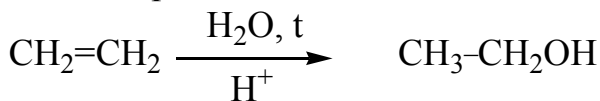
Большое количество этилового спирта, а также пропиловый, изобутиловый и амиловые спирты получают из природных сахаристых веществ в результате процессов брожения.

Рассмотрим **синтетические способы получения спиртов**:

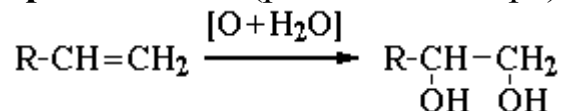
1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



2. Кислотная гидратация алкенов позволяет получить этанол, вторичные и третичные спирты, но лишь те, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова.



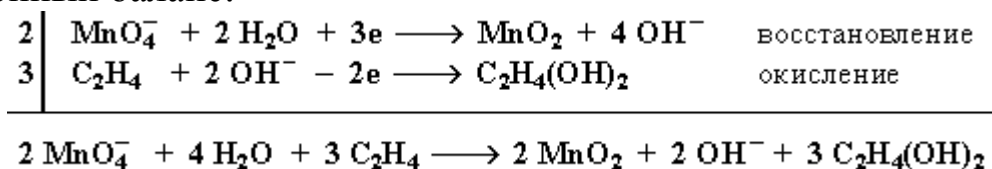
3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным или нейтральным раствором KMnO_4 (реакция Вагнера):



Полное уравнение реакции:

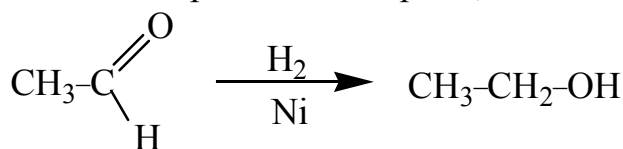


Электронный баланс:

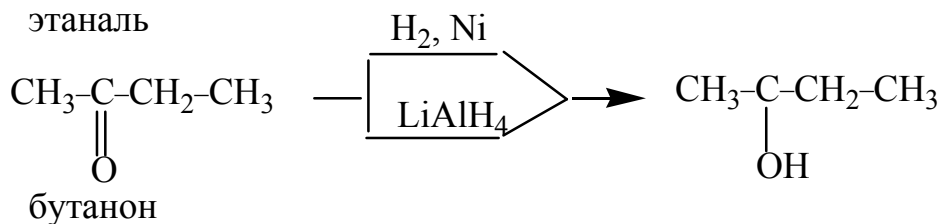


В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора KMnO_4 . Поэтому она используется как качественная реакция на алкены.

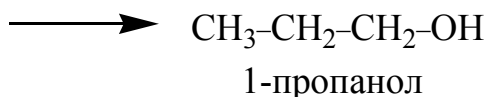
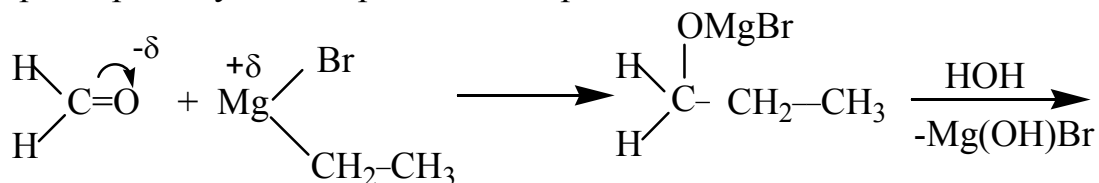
4. Восстановление карбонильных соединений. Восстановление альдегидов приводит к первичным спиртам, кетонов - ко вторичным.



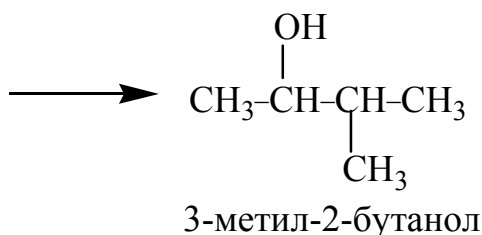
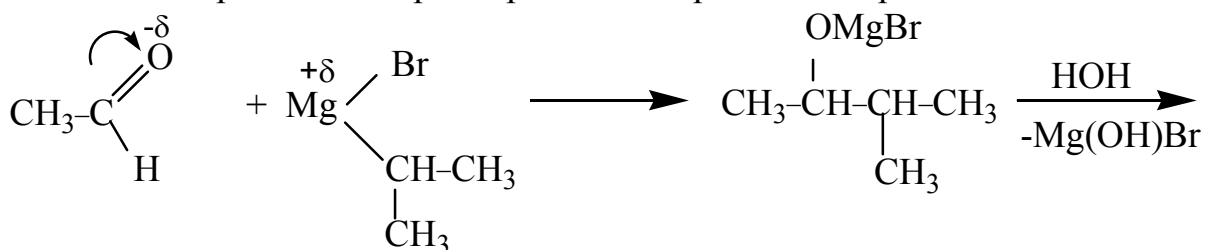
этаналь



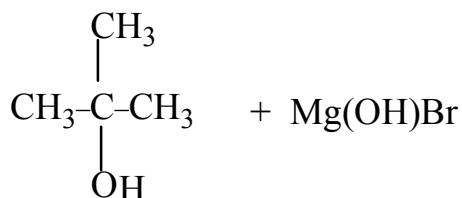
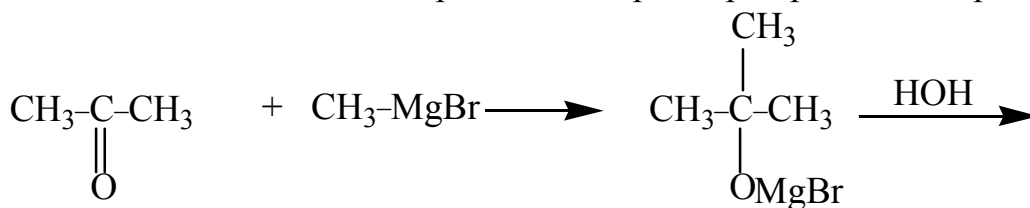
5. Карбонильные соединения с реактивом Гриньяра (магнийгалогеналкил) позволяют получить первичные, вторичные и третичные спирты. При взаимодействии формальдегида с реактивом Гриньяра получают первичные спирты.



Альдегиды с реактивом Гриньяра дают вторичные спирты.

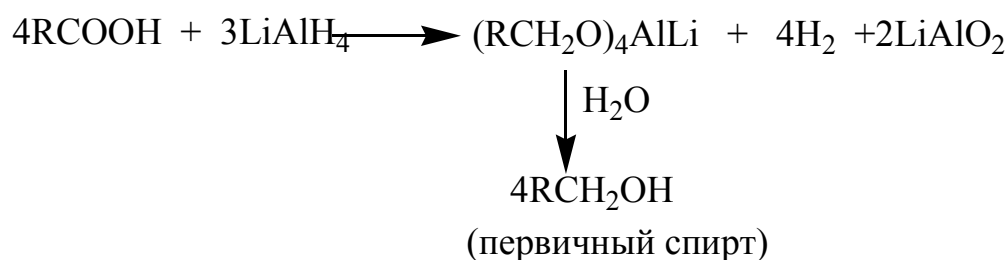


Взаимодействие кетонов с реактивом Гриньяра приводит к третичным спиртам.



2-метил-2-пропанол

6. Восстановление кислот и сложных эфиров. Алюмогидрид лития LiAlH_4 – один из немногих реагентов, способных восстановить кислоту в спирт; при этом первоначально образуется алкоголят, в дальнейшем превращающийся при гидролизе в спирт.



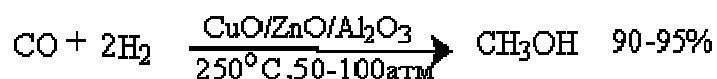
Восстановление сложных эфиров независимо от способа восстановления (каталитическим гидрированием с помощью молекулярного водорода или с применением химических восстановителей) приводит к расщеплению эфира с получением спиртов.



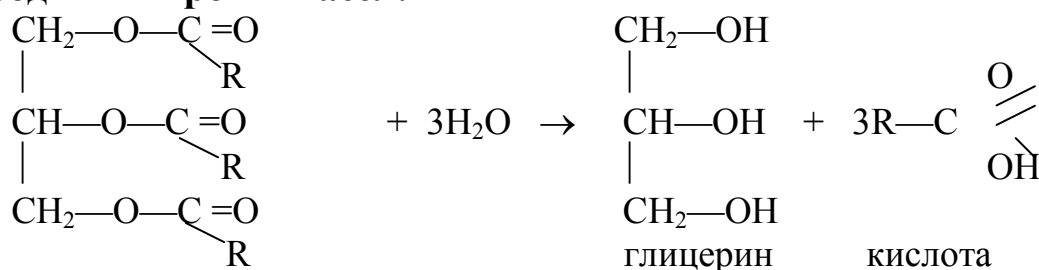
7. Брожение углеводов, образующихся при кислотном гидролизе крахмала и целлюлозы



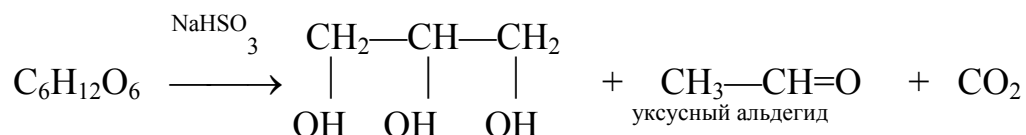
8. Метанол в промышленности получают из оксида углерода (II) и водорода (синтез-газ) над сложным катализатором, состоящим из оксидов меди и цинка, нанесенных на Al_2O_3 в жестких условиях.



10. В технике глицерин получают гидролизом (омылением) природных жиров и масел:

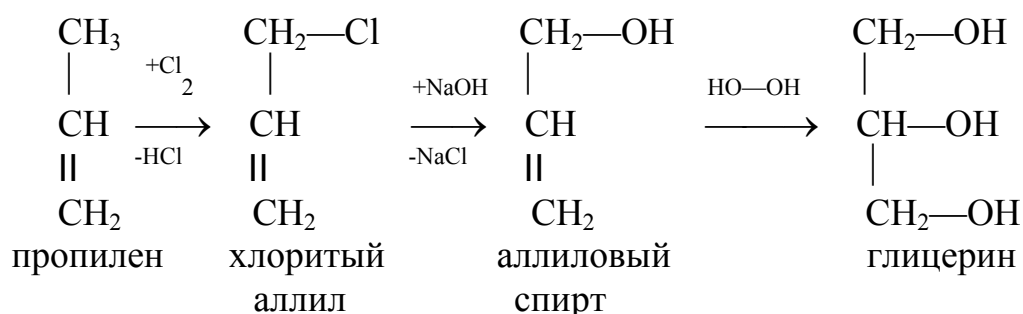


11. Другой способ получения глицерина заключается в сбраживании глюкозы (полученной осахариванием крахмала) в присутствии, например, бисульфита натрия по схеме:



12. В последнее время глицерин получают и синтетическим путем исходя из пропилена. По одному из вариантов синтеза, пропилен хлорируют при высокой температуре (400-500 °C), полученный хлористый

аллил путем гидролиза переводят в аллиловый спирт. На последний действуют перекисью водорода, которая в присутствии катализатора и при умеренном нагревании присоединяется к спирту по двойной связи с образованием глицерина:



Отдельные представители алкандиолов и алкантриолов

Этиленгликоль (этандиол) $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ – вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, температура кипения $+198\text{ }^\circ\text{C}$. Этиленгликоль ядовит, гигроскопичен, сильно понижает температуру замерзания воды, поэтому его используют для приготовления антифриза (водный раствор, содержащий 25 % этиленгликоля, замерзает при температуре $-12\text{ }^\circ\text{C}$, а содержащий 60 % - при $-49\text{ }^\circ\text{C}$). Он гигроскопичен, поэтому применяется при изготовлении печатных красок (текстильных, типографских, штемпельных).

Этиленгликоль широко используют в химической промышленности. Так, из этиленгликоля и тейфталевой кислоты получают полимер, который идёт на изготовление синтетического волокна лавсан.

Диэтиленгликоль применяют как растворитель и для заполнения тормозных гидравлических приспособлений, в текстильной промышленности его используют при отделке и крашении тканей.

Этиленгликольдинитрат – сильно взрывчатое вещество, заменяющее трититрат глицерина.

1,2-пропилгликоль (пропанлиол-1,2) – жидкость с температурой кипения $+187,4\text{ }^\circ\text{C}$, смешивается с водой и многими органическими растворителями.

Глицерин – в свободном виде почти не встречается среди природных продуктов. Глицерин представляет собой бесцветную густую жидкость, без запаха, сладкую на вкус. По внешнему виду напоминает густой сироп. Глицерин сильно гигроскопичен, смешивается с водой и спиртом в любых соотношениях.

Глицерин находит разнообразное применение в промышленности. Его используют в парфюмерии и в фармацевтической промышленности, как средство, смягчающее кожу, в текстильной промышленности для приготовления шпихты (клея для обработки тканей) и для аппретуры

(окончательной обработки пряжи и тканей). Иногда глицерин используют в качестве добавок к пищевым продуктам для придания сладкого вкуса. Большие количества глицерина используют для изготовления взрывчатого вещества – нитроглицерина. Глицерин также применяют в качестве антифриза.

5.Тиолы

Тиолы или **меркаптаны** – органические вещества, сернистые аналоги спиртов, имеющие общую формулу RSH , где R — углеводородный радикал, например, метантиол (метилмеркаптан) (CH_3SH), этантиол (этилмеркаптан) (C_2H_5SH) и т. д. Меркаптаны получили своё название за способность связывать ионы ртути (от англ. *mercury capture*)

Полярность связи $S-H$ значительно ниже, чем полярность связи $O-H$, в результате водородные связи между молекулами тиолов значительно слабее, чем у спиртов, и вследствие этого их температура кипения ниже, чем у соответствующих спиртов.

Таблица - Температуры кипения тиолов и спиртов

Тиол	Температура кипения $R-SH$, °C	Спирт	Температура кипения $R-OH$, °C
H_2S	- 61	H_2O	100
CH_3SH	6	CH_3OH	65
C_2H_5SH	37	C_2H_5OH	78
C_6H_5SH	168	C_6H_5OH	181

Тиолы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в этаноле, эфире и других органических растворителях. Низшие алифатические тиолы являются жидкостями с отвратительным запахом, причём их запах чувствуется в чрезвычайно низких концентрациях — 10^{-7} – 10^{-8} моль/л. Это свойство используется для одорирования бытового газа — добавка меркаптанов к газу позволяет обнаруживать утечки газа в помещениях.

Химические свойства

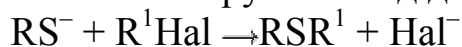
Кислотность. Тиолы обладают слабыми кислотными свойствами, с металлами образуют тиолаты (меркаптиды). Являются значительно более сильными кислотами, чем соответствующие спирты.

Таблица: Константы диссоциации некоторых тиолов

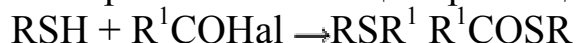
Тиол	Константа диссоциации
C_6H_5SH	$3,0 \times 10^{-7}$
$C_6H_5CH_2SH$	$3,75 \times 10^{-10}$
$CH_2=CH-CH_2SH$	$1,1 \times 10^{-10}$
C_2H_5SH	$2,5 \times 10^{-11}$

<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	$2,26 \times 10^{-11}$
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ SH	$0,89 \times 10^{-11}$

Тиолят-анионы высоконуклеофильны, и многие реакции замещения водорода группы -SH протекают через промежуточное образование тиолятов. Так, тиолы алкилируются под действием алкилгалогенидов:



Тиолы в присутствии оснований (пиридина, третичных аминов) ацилируются с образованием S-ацилпроизводных:



Нитрозирование тиолов азотистой кислотой или нитрозилхлоридом ведёт к неустойчивым окрашенным нитрозилтиолам (тионитритам):



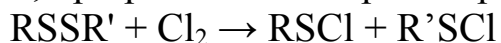
Эта реакция используется как качественная реакция на тиолы.

Реакции присоединения. Тиолы вступают в реакции присоединения к ацетиленовым, этиленовым и алленовым углеводородам. Реакция может протекать по нуклеофильному, электрофильному либо радикальному механизму.

Окисление. Тиолы окисляются самым широким спектром окислителей (кислород, пероксиды, оксиды азота, галогены и др.). Мягкие окислители (йод, алифатические сульфоксиды, активированный диоксид марганца и т. п.) реагируют с тиолами с образованием дисульфидов:



которые, в свою очередь, при реакции с хлором образуют тиохлориды:



При действии более жестких окислителей (например, перманганата) сначала образуются сульффиновые кислоты и далее — сульфокислоты:



В присутствии воды тиолы окисляются хлором до соответствующих сульфонилхлоридов:



Применение, биологическая роль

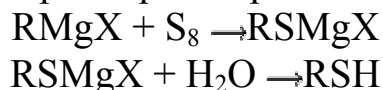
- Смесь тиолов содержится в веществе, выделяемом скунсами, а также в продуктах гниения белков.
- Аминокислота цистеин $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ содержащая меркаптогруппу, входит в состав многих белков, окисление цистеина с образованием дисульфидных мостиков в ходе посттрансляционной модификации белков является важнейшим фактором при формировании их третичной структуры, высокая механическая прочность кератинов обусловлена, в том числе, и высокой степенью сшитости за счёт образования большого количества дисульфидных мостиков: так,

например, содержание цистеина в кератине волоса человека, составляет ~14 %.

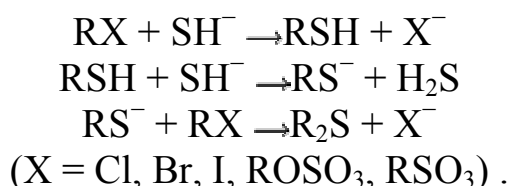
- За счёт сильного неприятного запаха тиолы, в частности, этантиол, используются для добавления во вредные газы, не имеющие запаха, для обнаружения утечки.

Получение тиолов.

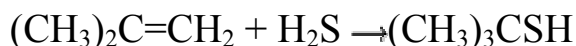
Общим методом синтеза алифатических и ароматических тиолов является взаимодействие реактивов Гриньяра с серой:



Старейшим методом получения алифатических тиолов является алкилирование гидросульфидов щелочных металлов с первичными и вторичными алкилгалогенидами, в качестве алкилирующих агентов также могут выступать алкилсульфаты или алкилсульфонаты. Реакция идёт по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$ и проводится обычно в спиртовых растворах, поскольку тиолят-ионы также являются сильными нуклеофилами, побочной реакцией является их дальнейшее алкилирование до сульфидов, снижающее выход тиолов; для повышения выхода необходимо использовать большой избыток гидросульфида:



В условиях кислотного катализа сероводород может присоединяться к алкенам с образованием тиолов:



В качестве препаративного метода также применяется взаимодействие спиртов с сульфидом фосфора:



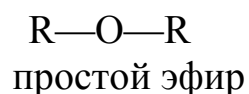
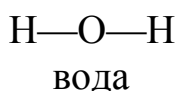
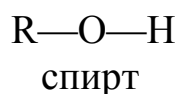
Ароматические тиолы могут быть синтезированы восстановлением производных ароматических сульфоокислот, так, например, тиофенол синтезируется восстановлением бензолсульфохлорида цинком в кислой среде:



6. Простые эфиры

Простыми эфирами называют производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы спирта на углеводородный остаток.

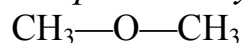
Эти соединения можно рассматривать и как производные воды, в молекуле которой углеводородными остатками замещены оба атома водорода:



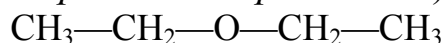
Как видно из приведенной общей формулы, в молекуле простого эфира два углеводородных остатка соединены через кислород (эфирный кислород). Эти остатки могут быть либо одинаковыми, либо различными; эфиры, в которых с кислородом соединены различные углеводородные остатки, называются *смешанными* простыми эфирами.

Номенклатура и изомерия

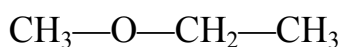
Радикально-функциональные названия наиболее употребительны. Их образуют из названий связанных с кислородом радикалов и слова "эфир" (функциональное название класса); названия различных радикалов перечисляют в порядке возрастания сложности (*номенклатура ИЮПАК рекомендует и алфавитное перечисление радикалов*).



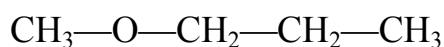
диметиловый
(или метиловый) эфир



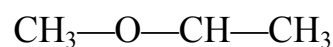
диэтиловый (или этиловый) эфир



метилэтиловый эфир

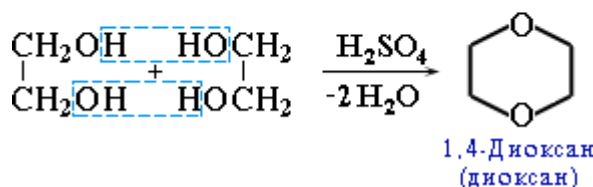
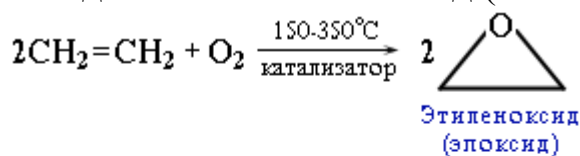


метилпропиловый эфир



метилизопропиловый эфир

К важнейшим простым эфирам относятся и гетероциклические кислородсодержащие соединения - этиленоксид (эпоксид) и диоксан:



Диоксан (т. кип. 101°C) - хороший растворитель, смешивается как с водой, так и с углеводородами. За эти качества его называли "органической водой". Достаточно токсичен. Значительно более опасны галогенсодержащие дибензопроизводные диоксана. Например, печально известный диоксин (2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин).

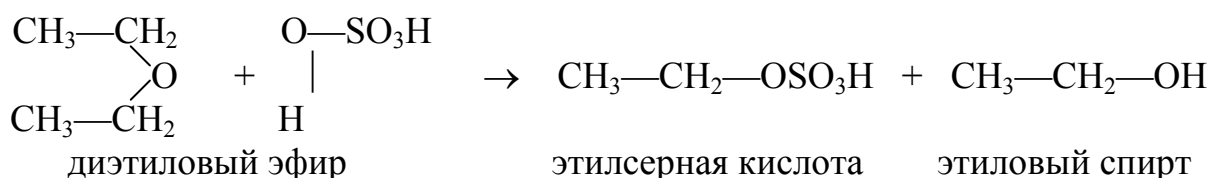
Изомерия. Нетрудно заметить, что диэтиловый и метилпропиловый эфиры имеют одинаковый состав $C_4H_{10}O$, т.е. это изомеры. В их молекулах радикалы, соединенные с кислородом, различаются составом. Эфирам присуща и обычна изомерия строения радикалов. Так, изомером метилпропилового эфира является метилизопропиловый эфир. Следует заметить, что простые эфиры изомерны одноатомным спиртам. Например, один и тот же состав C_2H_6O имеют диметиловый эфир $CH_3—O—CH_3$ и этиловый спирт $CH_3—CH_2—OH$. А составу $C_4H_{10}O$ отвечают не только диэтиловый, метилпропиловый и метилизопропиловый эфиры, но и 4 бутановых спирта состава C_4H_9OH .

Физические свойства. Диметиловый эфир кипит при $-23,7^\circ C$, метилэтиловый – при $+10,8^\circ C$. Следовательно в обычных условиях это газы. Диэтиловый эфир – уже жидкость ($T_{кип.} = 35,6^\circ C$). Низшие простые эфиры кипят ниже, чем спирты, из которых они получены, или чем изомерные им спирты. Например, диметиловый эфир, как уже показано – газ, тогда как метиловый спирт, из которого образуется этот эфир, – жидкость с $T_{кип.} = 64,7^\circ C$, а изомерный диметиловому эфиру этиловый спирт – жидкость, с $T_{кип.} = 78,3^\circ C$; это объясняется тем, что молекулы простых эфиров, не содержащие гидроксильных, в отличие от молекул спиртов не ассоциированы.

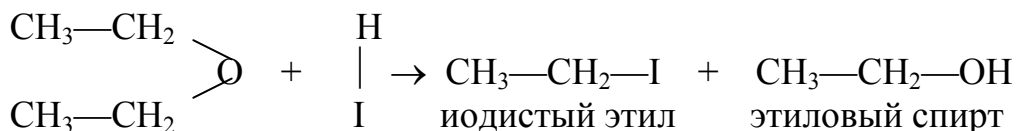
Простые эфиры мало растворимы в воде; в свою очередь вода в небольшом количестве растворяется в низших эфирах.

Химические свойства. Главной особенностью простых эфиров является их химическая инертность. В отличие от сложных эфиров они не гидролизуются и не разлагаются водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры в отличие от спиртов *при обычных температурах* не реагируют с металлическим натрием, т.к. в их молекулах нет активного водорода.

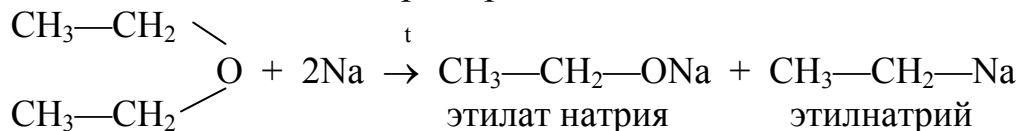
Расщепление простых эфиров происходит под действием некоторых кислот. Например, концентрированная (особенно дымящая) серная кислота поглощает пары простых эфиров, и при этом образуется сложный эфир серной кислоты (этилсерная кислота) и спирт. Например:



Иодистоводородная кислота также разлагает простые эфиры, в результате получают галогеналкил и спирт:



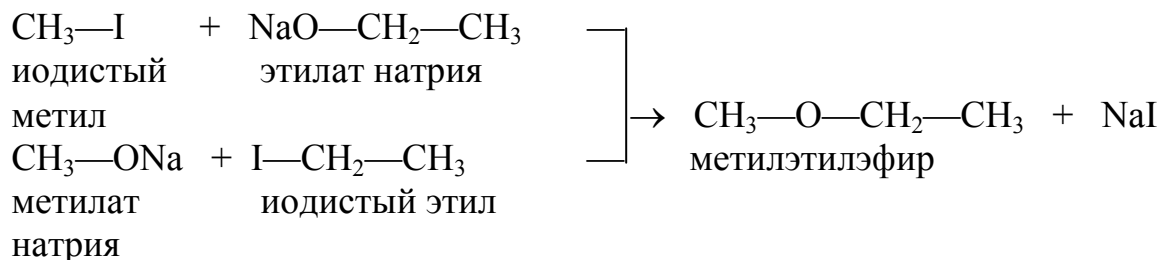
При нагревании металлический натрий расщепляет простые эфиры с образованием алкоголята и натрийорганического соединения:



Способы получения

Межмолекулярная дегидратация спиртов (см. п.2.).

Взаимодействие алкоголятов с галогеналкилами. При этом выделяется соль галогенводородной кислоты и образуется простой эфир. Этот метод, предложенный **Вильямсоном** (1850), особенно удобен для получения смешанных простых эфиров. Например:



Диэтиловый (этиловый) эфир. Имеет очень большое значение, его обычно называют просто эфиром. Получается главным образом дегидратацией этилового спирта при действии концентрированной H_2SO_4 . Этим методом диэтиловый эфир был получен впервые еще в 1540г. В. Кордусом; долгое время диэтиловый эфир неправильно называли *серным эфиром*, т.к. предполагали, что он должен содержать серу. В настоящее время диэтиловый эфир получают пропуская пары этилового спирта над окисью алюминия Al_2O_3 , нагретой до 240-260 °С.

Диэтиловый эфир — бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом. $T_{\text{кип.}} = 35,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{крист.}} = -117,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{4}^{20} = 0.714 \text{ г/см}^3$, т.е. эфир легче воды. Если его встряхивать с водой, то затем при стоянии эфир "отслаивается" и всплывает на поверхности воды, образуя верхний слой. Однако, при этом некоторое количество эфира растворяется в воде (6,5 ч. в 100 ч. воды при 20 °С). В свою очередь при той же температуре в 100 ч. эфира растворяется 1,25 ч. воды. Со спиртом эфир смешивается очень хорошо.

Важно иметь в виду, что обращаться с эфиром надо очень осторожно; он очень горюч, а пары его с воздухом образуют взрывоопасные — гремучие смеси. Кроме того, при длительном хранении, особенно на свету, эфир окисляется кислородом воздуха и в нем

образуются так называемые перекисные соединения; последние от нагревания могут разлагаться со взрывом. Такие взрывы возможны при перегонке долго стоявшего эфира.

Эфир очень хороший растворитель жиров, масел, смол и других органических веществ, и его широко используют для этой цели, часто в смеси со спиртом.

Тщательно очищенный эфир применяют в медицине в качестве средства общего наркоза при хирургических операциях.