ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ФОРМАЛЬДЕГИДА, АЦЕТАЛЬДЕГИДА, АКРОЛЕИНА И СФЕРЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Жабенцова О.А., канд. техн. наук

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт табака, махорки и табачных изделий», Российская Федерация, г. Краснодар

Аннотация В статье представлен краткий обзор физических, химических свойств, методы получения и сферы использования карбонильных соединений: формальдегида, ацетальдегида и акролеина.

Ключевые слова. Карбонильные соединения, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, физические свойства, применение.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CARBONYL COMPOUNDS: FORMALDEHYDE, ACETALDEHYDE, ACROLEIN AND SPHERE OF THEIR USE

Zhabentsova O.A., Cand. Sc. (Tech.)

FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Tobacco, Makhorka and Tobacco Products, Russian Federation, Krasnodar

Abstract. The article provides a brief overview of the physical, chemical properties, methods of production and the scope of the use of carbonyl compounds: formaldehyde, acetaldehyde and acrolein.

Keywords. Carbonyl compounds, formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, physical properties, application.

В настоящее время вопросы снижения токсичности табачных изделий остаются приоритетными. Для того, чтобы успешно находить способы снижения содержания токсичных веществ необходимо большее понимание их физических, химических свойств, их влияние, способы образования и сферы использования.

В табачном дыме содержится свыше 55 карбонильных соединений, из них формальдегида (H-CHO) – 20-41 мкг/сиг, ацетальдегида (CH₃-CHO) – 800-1310 мкг/сиг, акролеина (CH₂=CH-CHO) – 45,83 мкг/сиг [1].

В качестве объектов исследования выбраны формальдегид, ацетальдегид и акролеин, которые относятся к карбонильным соединениям. Карбонильными соединениями называются альдегиды и кетоны, в состав которых входит карбонильная группа C=O. Формальдегид и ацетальдегид относятся к классу альдегидов. Акролеин относится к классу кетонов.

Альдегиды – класс органических вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, связанную с атомом водорода и углеводородным ради-

калом. Общая формула альдегидов R-CHO. Альдегид в переводе с латинского языка *alcohol dehydrogenatus* – спирт, лишенный водорода. Слово *альдегид* было придумано Юстусом фон Либихом. Альдегиды являются продуктами окисления первичных спиртов [2].

Кетоны – органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеродными радикалами. Общая формула кетонов: R1-CO-R2.

В популярной и научной литературе можно нередко встретить исторические или тривиальные названия альдегидов, которые происходят от названия соответствующих карбоновых кислот, а также от названия источника, из которого был выделен тот или иной альдегид. Так, например, формальдегид называют муравьиным альдегидом. По правилам IUPAC (ИЮПАК) названия *альдегидов* строят из названий соответствующих углеводородов и окончания «аль»: метаналь – (формальдегид); этаналь – (ацетальдегид).

Формальдегид при комнатной температуре представляет собой бесцветный, резко пахнущий газ.

Формальдегид самый простейший альдегид, он известен уже более ста лет с момента его открытия русским ученым Бутлеровым в 1859 году. Немецкий химик Август Вильгельм фон Гофман в 1868 году разработал основы его первого промышленного производства, который получил формальдегид путем пропускания смеси паров метанола и воздуха через трубку, содержащую платиновую проволоку.

По числу карбонильных групп, формальдегид относится к альдегидам с одной карбонильной группой [3].

Формальдегид выделяется растениями, бактериями, животными и человеком, так как он – неотъемлемая часть процессов жизнедеятельности. В России официально установлена фоновая концентрация формальдегида для почв до 7 мг/кг (СанПиН 42-128-4433-87). Благодаря реакции Бутлерова из формальдегида можно получить сахара рибозы и дезоксирибозы, из которых состоит РНК и ДНК – основа всего живого на нашей планете [4].

В таблице 1 представлены структурные формулы и физические свойства изучаемых веществ.

Таблица 1

Физические свойства формальдегида, ацетальдегида и акролеина

Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³ (при 20° С)	Молярная масса, г/моль
Формальдегид (метаналь)	H-CHO	-93,0	-21,0	0,820	30,03
Ацетальдегид (этаналь)	CH ₃ -CHO	-123,5	20,8	0,778	44,05
Акролеин (пропеналь)	CH ₂ =CH-CHO	-87,7	52,5	0,843	56,0633

Реакция получения формальдегида (метаналь) происходит с помощью термического дегидрирования метанола при температуре порядка 600 °С над серебряным катализатором.

Промышленное производство формальдегида происходит с помощью окисления спиртов проводится в избытке воздуха или кислорода при 350-450 °С на катализаторе, содержащем оксиды железа и молибдена.

Из всех альдегидов больше всего производится формальдегида. Из формальдегида получают первичные спирты.

В пищевой промышленности формальдегид необходим в качестве консерванта и дезинфектора. Формальдегид присутствует в потоках дыма, используемого для создания копченых продуктов. Определенный процент его прослеживается в продукции, получаемой из сахарной свеклы, и дрожжах. В парфюмерно-косметической промышленности формальдегид используют в качестве консерванта при производстве средств гигиены для принятия душа. Он не дает развиваться в гелях и шампунях патогенной микрофлоре. Присутствует и в средствах для уборки помещений.

В медицине широко используется смесь 40 % формальдегида, 52 % воды и 8 % метанола – это формалин. Формалин свёртывает белки и предотвращает их разложение. Поэтому он применяется для дубления желатина при производстве кинофотоплёнки, для сохранения анатомических и зоологических влажных препаратов, используется при бальзамировании, как фиксатор в микроскопии, а также как антисептик, когда необходимо продезинфицировать инструменты, руки.

В фармацевтической промышленности формальдегид идет в производство: формидрона – средства, позволяющего бороться с потливостью на отдельных участках тела; формалиновой мази против потливости ног; лизоформа – вещества, входящего в растворы для спринцеваний; пасты Теймурова – мази, избавляющей от повышенной потливости ног [5]. Из формальдегида синтезируют лекарственные средства (уротропин).

Без формальдегида не обходится ни одно деревообрабатывающее производство. Формальдегид входит в состав клеевых масс, используемых при формовке ДСП и ДВП, присутствует в лакокрасочных и прочих отделочных материалах, применяемых с целью усилить декоративную привлекательность изделий из древесины. Он является источником вредных выделений не только для относительно дешевой мебели из ДСП, но и более статусной, выполненной из МДФ-панелей, а также для ламината низкого качества.

Класс эмиссии (от лат. emissio – выпуск, выброс) формальдегида E-0 соответствует европейскому уровню и означает, что ДСП, ДВП, ламинат с такой маркировкой не причинит вреда здоровью даже при существенном повышении температуры в комнате.

E-1 указывает на то, что в материале плит, использованных для создания данной мебели, содержится 10 мг формальдегида на каждые 100 г веса базового материала.

E-2 указывает на то, что в материале содержится 10–30 мг формальдегида на каждые 100 г продукции [5].

В основном, используется в производстве смол – бакелита, галалита (в сочетании с мочевиной, меламином и фенолом), для дубления кож, протравливания зерна.

Бакелит – материал, представляющий собой первый вид пластмассы. По сути, это сильновулканизированный каучук. Формальдегидные смолы конденсируются с фенолами в присутствии щелочи. Получается сырьё, цветовой диапазон которого от светло-желтого до черного. Изделия из бакелита могут напоминать и слоновую кость, и янтарь, и эбонит. Бакелит с легкостью имитирует текстуру камня. Бакелит не имеет пор, соответственно, не впитывает влагу и не пропускает воздушные массы. Бакелит нашел применение в ювелирном деле. [6].

Галалит – пластическая масса, получаемая действием формалина на казеин. Формалин с казеином вступает в соединение, образуя пластическую массу с новыми свойствами – большей химической стойкостью, высокой эластичностью, малой хрупкостью.

Формальдегид является предшественником метилендифенилдиизоцианата, используемого в производстве полиуретанов и гексогена (довольно сильной взрывчатки).

Предельно допустимая концентрация формальдегида в атмосфере составляет $0,003 \text{ мг/м}^3$, в воздухе замкнутого помещения – $0,5 \text{ мг/м}^3$, в реках и прочих водоемах – $0,05 \text{ мг/л}$ [5].

Ацетальдегид представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. В зависимости от насыщенности углеводородного заместителя, ацетальдегид относится к предельным (насыщенным) альдегидам.

Он хорошо растворяется с водой, этанолом и диэтиловым эфиром.

Тривиальное название ацетальдегид (этаналь) – уксусный альдегид. Ацетальдегид (этаналь) является промежуточным веществом при биологической деградации углеводов. Впервые он был получен в 1782 г. Шееле, структура установлена Либихом (1835 г.). Ацетальдегид получают дегидрированием или окислением этанола над серебряными катализаторами, гидратацией ацетилена, пропуском этилена и кислорода в водный раствор хлорида палладия (II) и хлорида меди (II) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (прямое окисление этилена до ацетальдегида) [6].

Основным промышленным методом получения ацетальдегида является окисление алкенов. Окислению подвергается этилен в присутствии хлоридов палладия и меди (Вакер-процесс). Ацетальдегид можно получать гидратацией ацетилена.

Ацетальдегид используется для синтеза уксусной кислоты, этилового спирта, бутадиена для получения производных пиридина, пентаэритрита и кротонного альдегида, а также при синтезе поливинилацетата и пластмасс [4].

Из ацетальдегида получают вторичные спирты. Характерная реакция для альдегидов – реакция серебряного зеркала – происходит при лёгком нагревании, служит для качественного определения альдегидов и используется для серебрения зеркал и ёлочных украшений [7]. В больших концентрациях ацетальдегид CH_3CHO вызывает возбуждение, сменяющееся наркозом.

Акролеин относится к непредельным (ненасыщенным) альдегидам.

Акролеин или акриловый альдегид (от лат. *Acer, acris* – «острый» и *oleum* – «масло», рус. Акролеин, англ. Acrolein, нем. Akrolein, Propenal) – C_3H_4O или $CH_2 = CHCHO$, органическое соединение с едким запахом, самый ненасыщенный альдегид, имеет очень высокую реакционную способность благодаря наличию альдегидной группы и двойной связи. Это бесцветная летучая жидкость с желтоватым оттенком, неприятным резким едким запахом пригорелых жиров, очень ядовитая, сильно раздражает слизистую оболочку глаз. В воздухе присутствует в виде паров, которые в 1,9 раза тяжелее и хорошо растворяются в воде. Легковоспламеняющаяся; хорошо растворяется в органических растворителях; растворимость в воде 40 г в 100 мл. Акролеин классифицируют как ядовитое вещество. При хранении он полимеризуется в твердую стекловидную массу – диакрил. Для стабилизации акролеина добавляют гидрохинон. На воздухе акролеин окисляется в пропеную кислоту.

Акролеин был открыт в 19 веке австрийским химиком Йозефом Редтенбахером при сухой перегонке жиров. В ходе своих исследований ученый также открыл и пропеную кислоту [8].

В атмосферу акролеин поступает в виде выхлопных газов дизельных двигателей; образуется при термическом разложении жиров. Предельно допустимая концентрация акролеина – $0,2 \text{ мг/м}^3$. Десятиминутное пребывание в атмосфере, содержащей 0,014 % акролеина, для человека смертельно [8].

Акролеин (пропеналь) – простейший непредельный альдегид, получается дегидратацией глицерина. Часто акролеин получают также окислением пропилена над оксидным молибденовым (VI) катализатором при $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Акролеин применяют преимущественно в изготовлении фармацевтических препаратов и парфюмерии для изготовления ароматизаторов. Из акролеина получают третичные спирты.

Наибольшее количество акролеина расходуется на синтез глицерина без использования хлора, где акролеин гидрируют в аллиловый спирт, затем с помощью перекиси водорода превращают в глицерин [8].

Альдегиды токсичны и способны накапливаться в организме. Кроме общетоксического, обладают раздражающим и нейротоксическим действием. Эффект зависит от молекулярной массы: чем она больше, тем слабее раздражающее, но сильнее наркотическое действие, причём ненасыщенные альдегиды токсичнее насыщенных. Некоторые обладают канцерогенными свойствами [2].

Альдегиды раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влияют на нервную систему. С увеличением числа атомов углерода в молекуле раздражающее действие ослабевает. Ненасыщенные альдегиды обладают более сильным раздражающим действием, чем насыщенные.

Формальдегид и ацетальдегид неограниченно смешиваются с водой.

Из приведенного обзора видно, что формальдегид, ацетальдегид и акролеин имеют широкое применение в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Татарченко И.И., Мохначёв И.Г., Касьянов Г.И. Химия субтропических и пищевкусковых продуктов: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 256 с.
2. <http://wikiredia.ru/wiki/%D0%A4%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B8%D0%BB> (обращение 6 ноября 2018 г.).
3. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия/ пер. с нем., под ред. проф. В.М. Потапова. М.: Химия, 1979. 832 с.
4. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1183 (обращение 11 марта 2019 г.).
5. <https://greenologia.ru/othody/sinteticheskie/formaldegid-ispolzovanii.html> (обращение 11 марта 2019 г.).
6. <https://tvoi-uvelirr.ru/bakelit-opisanie-primenenie-i-osobennosti-bakelita/> (обращение 15 марта 2019 г.).
7. Органическая химия и основы биохимии: учебное пособие /Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. Ч. 1. 112 с.
8. http://info-farm.ru/alphabet_index/a/akrolein.html (обращение 11 марта 2019 г.).