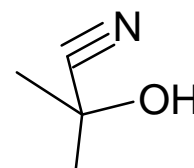
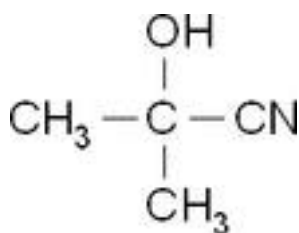
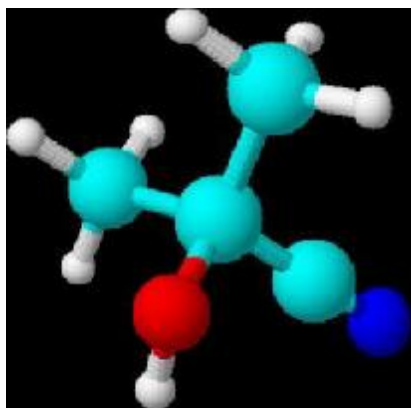


# ACETONCIANHIDRĪNS

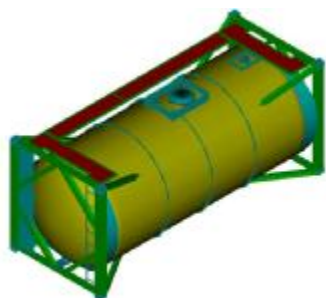
## 1-hidroksiizobutironitrils

### 1-hidroksisviestskābes nitrils

$C_4H_7NO$   
 $(CH_3)_2C(OH)CN$



2009. gada 23. jūlija naktī Rīgas jūras ostā no konteineru, kurā atradās 20 tonnas acetoncianhidrīna, notika daļēja vielas noplūde. Bīstamo ķīmisko vielu transportēšanai kuģos izmanto konteinerus ar temperatūras un spiediena kontroli:



Konteiners bīstamo vielu transportēšanai

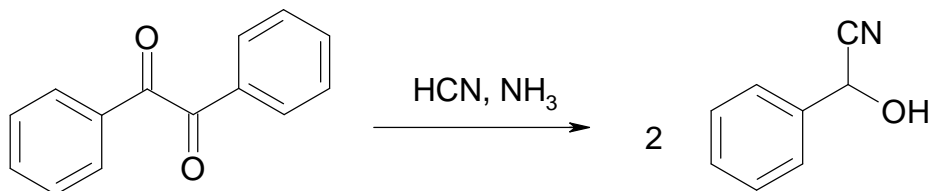


23. jūlijā jūras ostā bija seši konteineri ar acetoncianhidrīnu

Kā ir zināms no masu saziņas līdzekļu paziņojumiem, vienā konteinerā paaugstinājās temperatūra un rezultātā palielinājās spiediens. Rezultātā drošības vārsts daļēji izlaida tvaikus no konteineru. Kad ostas darbinieki pamanīja, ka ar konteineru nav viss kārtībā, izsauca glābšanas dienestu. Ugunsdzēsēji visu rītu dzesēja konteineru, lai samazinātu spiedienu tajā. Vairāki simti tuvāko apdzīvoto vietu iedzīvotāji bija evakuēti. Tā kā nekontrolējams process notika tikai vienā konteinerā, nonāca līdz slēdzienam, ka bīstamas vielas transportēšanai bija izmantots netīrs konteiners, kur pirms tam bija kaut kas, kas sekmēja acetoncianhidrīna hidrolīzi. Domājams, «netīrums» neitralizēja acetoncianhidrīnu stabilizējošo skābi. Šī procesa rezultātā izdalās siltums un gāzveida cianūdeņradis HCN (cianūdeņraža šķīdums ūdenī – ir visiem detektīvu mīļotajiem zināma zilskābe), tādēļ aug spiediens. Bez tam pastāvēja arī bažas, ka strauja spiediena paaugstināšanas gadījumā var notikt sprādziens. Kas ir tā viela, kuras dēļ rīdziniekam nācās pārdzīvot vairākas nepatīkamas stundas?

## NEDAUDZ NO VĒSTURES LAPASPUSEM

Zinātnes vēsture saka, ka pirmo reizi benzaldehīda cianhidrīnu izdalīja no dabiskā amigdalīna – glikozīda, kurš atrodas daudzu augu (mandeļu, aprikožu, plūmju, persiku) kauliņos. Gods sintezēt šo vielu laboratorijā pieder izcilam krievu ķīmiķim Nikolajam Ziņinam. Tas notika nu jau tālajā 1838. gadā. Ziņins, pētot benzila īpašības, iedarbojās uz to ar amonjaku un zilskābi:



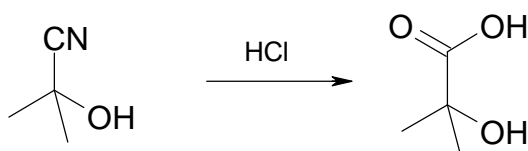
Vēlāk tika sintezēta vesela virkne dažādu citu aldehīdu un ketonu cianhidrīnu jeb oksinitrilu.

## VIELAS FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

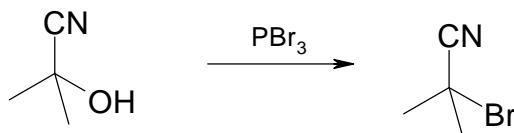
Acetona cianhidrīns ir bezkrāsains šķidrums ar vāju rūgto mandeļu smaržu, kuru piešķir hidrolīzes rezultātā izdalīta zilskābe HCN. Savienojuma molmasa ir 85,11 g/mol, kušanas temperatūra -19 °C, viršanas temperatūra 81 °C (temperatūra 120 °C viela sadalās). Savienojuma blīvums ir 0,930 g/ml (20 °C). Labi šķīst ūdenī, etilspirtā, ēterī, bet slikti – ogļūdeņražos.

## VIELAS ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

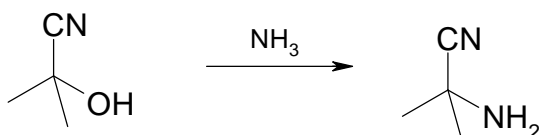
Acetoncianhidrīnam piemīt hidroksinitriliem raksturīgas īpašības. Piemēram, skābajā vidē hidrolizējas līdz 1-hidroksiizosviestskābei  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ :



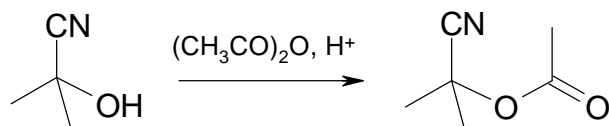
Fosfora halogenīdu iedarbībā veido halogenaizvietotus izobutironitrilus:



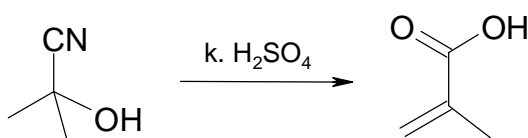
$\text{NH}_3$  iedarbībā rodas 1-aminoizobutironitrils  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CN}$ :



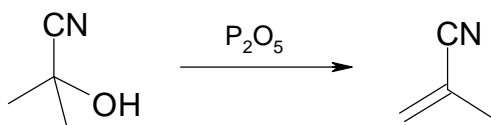
Skābu katalizatoru klātbūtnē acetilējas ar etiķskābes anhidrīdu:



Koncentrētās H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iedarbībā no acetonitrila atšķēļas ūdens. Veidojas metakrilskābe CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOH – viela, kuru izmanto organiska stikla ražošanai:



Apstrādājot ar P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vai SOCl<sub>2</sub>, rodas metakrilonitrils CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CN – izejviela superlīmju ražošanā:

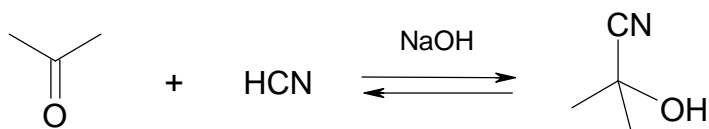


Acetoncianhidrīns ir nestabils ūdens vidē, hidrolizējoties līdz acetona un zilskābei; pussabrukšanas laiks pie pH 4,01 ir 1,5 dienas, pie pH 6,9 – 7 minūtes, bet pie pH 9,18, mazāk par 5 minūtēm. Verdošā ūdenī pilnīgi hidrolizējas. Izveidotā zilskābe paaugstinātā spiedienā (slēgtā traukā) bāzisko katalizatoru klātbūtnē polimerizējas. Process ir stipri eksotermisks, notiek ar lielu siltumu izdalīšanos, tāpēc ir iespējams sprādziens.

Acetoncianhidrīns viegli uzliesmo. Augstā temperatūrā, atkarībā no degšanas apstākļiem, var veidoties oglekļa monoksīds, oglekļa dioksīds, ūdens, zilskābes tvaiks.

### KĀ IEGŪST ŠO VIELU MŪSDIENĀS?

Rūpniecībā acetoncianhidrīnu iegūst acetona pārākumam mijiedarbojoties ar zilskābi NaOH, KOH vai Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> šķīdumā temperatūrā zem 30°C. Process norisinās atbilstoši shēmai:



Sintēzes iznākums ir 90-95%. Tā kā acetoncianhidrīns sārmainā vidē ir nestabils, iegūtu produktu paskābina līdz pH 1-2, atdala no sāļiem un destilē. Gatavo produktu stabilizē ar nelielu sērskābes daudzumu. Pasaulē saražotā acetoncianhidrīna apjoms pārsniedz 500 tūkstošu tonnu gadā.

Ekstremālo eksperimentu cienītājiem var pateikt, ka laboratorijā acetoncianhidrīnu sintezē pievienojot 35-40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> šķīdumu acetona un nātrija cianīda maisījuma ūdens šķīdumam 10-20 °C temperatūrā.

## ACETONCIANHIDRĪNA PIELIETOŠANA

Acetoncianhidrīns ir izejviela metakrilamīda, metakrilskābes, metilmetakrilāta, metakrilonitrila, azo-bis-izobutironitrila sintēzē. Tiek izmantots akrilesteru, poliakrila plastmasu, organiska stikla, sintētisku sveķu iegūšanai, kā arī insekticīdu, farmaceitisku preparātu un parfimērijas komponentu ražošanā. Laboratorijās acetoncianhidrīns ir HCN izejviela hidrociānēšanas reakcijās un dažādu cianhidrīnu iegūšanā.

## SAVIENOJUMA TOKSIKOĻĪJA

Acetoncianhidrīns ir fermentu inde, kura līdzīgi cianīdiem (zilskābes sāļiem) iedarbojas uz elpošanas centriem. Minēto savienojumu toksiskums ir saistīts ar to spēju reaģēt ar fermenta citohromoksidāzes trīsvērtīga dzelzs jonu. Citohromoksidāzes un cianīda kompleksa veidošanos bloķē elektronu transportu oksidēšanos procesos, tādējādi nomācot organisma spēju saistīt elpošanai nepieciešamo skābekli.

Acetoncianhidrīns viegli iesūcas caur ādu, kairina acis un elpošanas ceļus, var izraisīt plaušu tūsku. Saindēšanās simptomi: galvas sāpes, paātrināta sirds darbība, slikta dūša, vemšana, krampji, samaņas zaudējums elpošanas centra paralīzes dēļ. Neitralizēt acetoncianhidrīna iedarbību var uzņemt antidotus – glikozi, nātrija tiosulfātu.

Acetoncianhidrīna letālā deva ir  $LD_{50} = 30$  mg/kg (peles, orali). Salīdzinājumam: zilskābe ir 8 reizes toksiskāka.

## ATSAUCES

1. Бобков С. С., Смирнов С. К., Синильная кислота, М., 1970
2. Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972
3. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А., Промышленная органическая химия, М., 1977
4. Бизнес & Балтия, Nr. 130 (3746) от 24 июля 2009 года

Jelena Kirilova  
[Jelena.Kirilova@du.lv](mailto:Jelena.Kirilova@du.lv)