

การศึกษาปฏิกิริยาการเกิด Triacetone Triperoxide (TATP)

Study in Triacetone Triperoxide (TATP) Formation

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาการเกิด Triacetone Triperoxide (TATP) ทำการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแก่จะเกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรง จึงจำเป็นต้องควบคุมปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิไม่ให้สูงเกินไป ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบคลอไรด์ของโลหะทรานซิชันจะเกิดปฏิกิริยาที่มีความรุนแรงน้อยกว่าสามารถทำการสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ FTIR spectrophotometer และ NMR spectrometer ทำให้สามารถยืนยันโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็นสาร TATP เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบคุณสมบัติการละลาย พบว่าละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 80 ถึง 95 องศาเซลเซียสและมีความไวสูงต่อการจุดระเบิด หลังจากนั้นหาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดซัลฟริกและความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์กับสัดส่วนของปริมาณสารตั้งต้น พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ TATP ที่สังเคราะห์ได้มีความสัมพันธ์กับจำนวนโมลาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าสัดส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างอะซิโตนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 1:1 จะทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ TATP สูงสุด

คำสำคัญ: TATP, Acetone peroxide synthesis

1. บทนำ

จากเหตุการณ์ผู้ก่อการร้ายลอบวางระเบิดบนเครื่องบินโดยสารของประเทศอังกฤษเมื่อปี 2006¹ พบว่าวัตถุระเบิดที่ใช้ในการก่อการร้าย มีองค์ประกอบจาก Triacetone Triperoxide (TATP) ซึ่ง TATP จัดเป็นวัตถุระเบิดแรงสูงจำพวก peroxide ที่มีความไวสูง จากสูตรโมเลกุลของ TATP คือ $C_9H_{18}O_6$ ซึ่งไม่มีอะตอมไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ในโมเลกุล เป็นเหตุให้การตรวจค้นโดยใช้เครื่องตรวจวัตถุระเบิดในปัจจุบันทำได้ยาก อีกทั้งสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัตถุระเบิดดังกล่าวสามารถหาซื้อได้ทั่วไป มีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน สามารถผลิตเองได้² จึงเป็นสารระเบิดที่ผู้ก่อการร้ายนิยมใช้เป็นระเบิดพลีชีพ หลายประเทศเริ่มตระหนักถึงอันตรายของระเบิดชนิดนี้โดยจะเห็นได้จากการใช้มาตรการควบคุมปริมาณสารเคมีที่เป็นของเหลวขึ้นเครื่องบินในหลายประเทศ³

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TATP และคำนวณหาปริมาณของ TATP ที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิด TATP เช่น ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ ระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา เป็นต้น

3. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

Nucleophilic addition^{4,5}

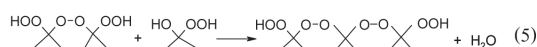
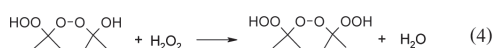
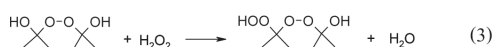
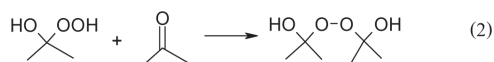
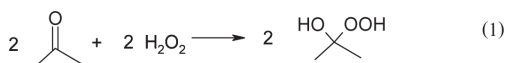
การสังเคราะห์ TATP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด กลไกการเกิดปฏิกิริยา Nucleophilic addition ที่อะตอมของคาร์บอนจะเกิดขึ้นได้โดยมีกรดเป็นตัวให้โปรตอนแก่หมู่คาร์บอนิล (กรดรับอิเล็กตรอนจาก O-atom)

หลังจากนั้นเปอร์ออกไซด์จะเข้าจับที่อะตอม C แล้วสูญเสียโปรตอนออกมา ผลผลิตที่ได้ในขั้นนี้คือเฮมิแอซีตัล (hemiacetal)

กลไกขั้นที่สองคือเฮมิแอซีตัลจะเปลี่ยนไปเป็นแอซีตัลซึ่งมีเสถียรภาพมากขึ้น โดยมีการเติมโปรตอนที่หมู่ไฮดรอกซิล (ที่ O-atom) จะได้คาร์โบแคตไอออน (carbocation) แล้วทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์อีก 1 โมเลกุล ตามด้วยการสูญเสียโปรตอนได้ผลผลิตเป็นแอซีตัล (acetal)

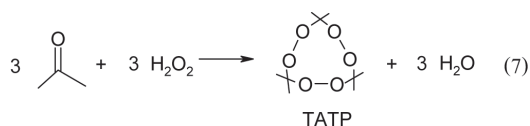
กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ TATP⁶

จากหลักการของ Nucleophilic addition จะทำให้เกิดเฮมิแอซีตัลซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับโมเลกุลไฮดรเจนเปอร์ออกไซด์หรือแอซีตัลตัวอื่นๆ ปฏิกิริยาการเกิด TATP มีทั้งหมด 6 ขั้นตอนตามภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ปฏิกิริยาการเกิด TATP

เมื่อเขียนปฏิกิริยารวมของการเกิด TATP จากสมการที่ (1) - (6) จะได้



จากปฏิกิริยารวม (7) แสดงว่าต้องใช้อะซีโตนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อย่างละ 3 โมล จึงจะได้ TATP 1 โมลและน้ำ 3 โมลเป็นผลิตภัณฑ์

4. การดำเนินการวิจัย

1) ทำการสังเคราะห์ TATP ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด

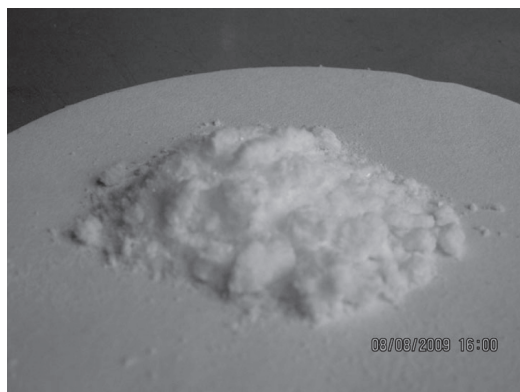
2) นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบด้วยเครื่อง FTIR spectrophotometer และ NMR spectrometer เพื่อยืนยันเอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็น TATP จริง

3) นำสาร TATP ที่สังเคราะห์ได้มาทำการวิเคราะห์คุณสมบัติการละลายและคุณสมบัติความไวของวัตถุระเบิด

4) ทำการสังเคราะห์ TATP โดยใช้สารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟูริกในปริมาณต่างๆ จากนั้นนำผลที่ได้มาวิเคราะห์หาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้

5. ผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง

TATP ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นผลึกของแข็งสีขาวดังภาพที่ 2

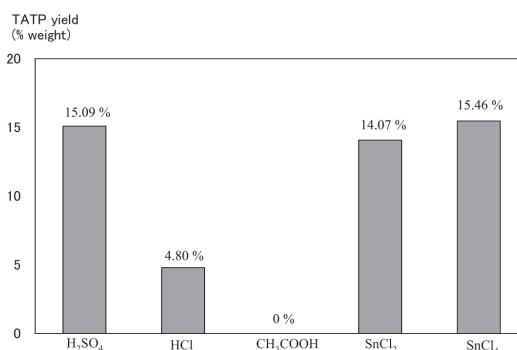


ภาพที่ 2 รูปร่างผลึก TATP ที่สังเคราะห์ได้

หลังจากการสังเคราะห์นำสารดังกล่าวปริมาณ 0.2 กรัมและ 0.5 กรัมไปทดลองการจุดระเบิดด้วยก้านรูปพบว่าเกิดการระเบิดอย่างรุนแรงและพบว่าหากใช้ปริมาณสารที่มากขึ้น แรงระเบิดจะเพิ่มสูงขึ้นและมีคลื่นกระแทก (shock wave) เกิดขึ้นด้วย

5.1 การสังเคราะห์ TATP ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด

ปริมาณ TATP ที่สังเคราะห์ได้ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาคิดเป็นร้อยละผลผลิตที่ได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับสารตั้งต้นแสดงได้ตามภาพที่ 3

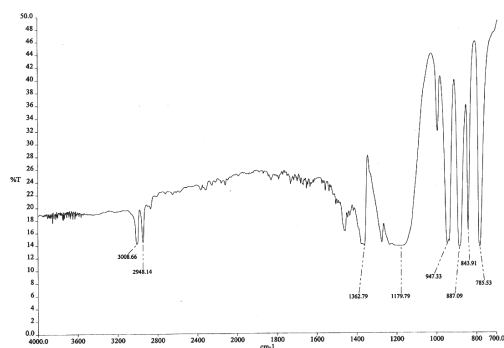


ภาพที่ 3 เปรียบเทียบร้อยละผลผลิตที่ได้ของ TATP จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

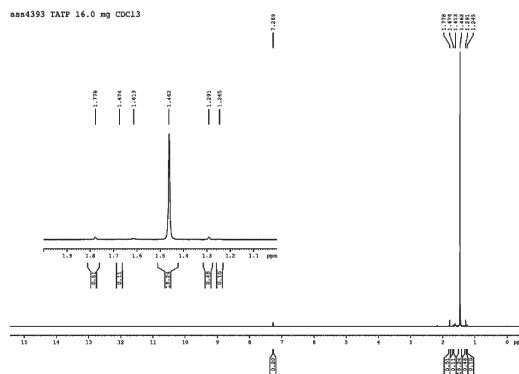
จากกราฟแท่งในภาพที่ 3 พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดอยู่ในช่วง 14 % ถึง 16 % โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 , SnCl_2 และ SnCl_4 สำหรับการสังเคราะห์ TATP ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถทำได้โดยใช้กรดแก่เท่านั้น กรดแอซิดิกที่เป็นกรดอ่อนไม่สามารถสังเคราะห์ TATP ได้ การสังเคราะห์ TATP ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแก่จำพวก HCl และ H_2SO_4 ⁷ พบว่า H_2SO_4 ซึ่งมีสภาพความเป็นกรดสูงกว่า HCl จะสังเคราะห์ให้ผลผลิตที่สูงกว่า แต่การใช้ H_2SO_4 จะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงมากในการสังเคราะห์บางวิธีที่ต้องการความปลอดภัย จึงมีการใช้ HCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา⁸ ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะคลอไรด์พบว่าสามารถใช้ทั้ง SnCl_2 และ SnCl_4 ทำให้เกิด TATP ได้ การสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบคลอไรด์ของโลหะทรานซิชันจะเกิดปฏิกิริยาที่มีความรุนแรงต่ำและอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากจนสามารถสังเคราะห์ TATP ได้ที่อุณหภูมิห้อง

5.2 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

นำสารตัวอย่าง TATP ที่ทำการสังเคราะห์ได้มาทำการทดสอบโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ FTIR spectrophotometer และ NMR spectrometer ได้ผลตามภาพที่ 4 และ 5 ตามลำดับ



ภาพที่ 4 IR spectrum ของ TATP



ภาพที่ 5 ^1H -NMR spectrum ของ TATP

จาก IR spectrum ของ TATP ในภาพที่ 4 แสดงแถบการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่นต่างๆ จากการสังเกตเห็นจะพบแถบการดูดกลืน (absorption band) ที่เลขคลื่น $1,179\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับหมู่ฟังก์ชัน C-O และแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น $1,362\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับช่วงการสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ CH_3 ซึ่งเป็นการยืดแบบมีสมมาตร (symmetric) หมู่ฟังก์ชันที่ตรวจพบเหล่านี้เป็นองค์ประกอบที่พบได้ในโครงสร้างของ TATP และผลจาก ^1H -NMR spectrum ของ TATP ในภาพที่ 5 แสดงให้เห็นพีคที่ 1.46 ppm เกิดขึ้นอย่างชัดเจนแสดงว่ามีเฉพาะหมู่ methyl เท่านั้น (1.46) ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร TATP ที่อะตอมไฮโดรเจนจะสร้างพันธะเฉพาะกับอะตอมของคาร์บอน

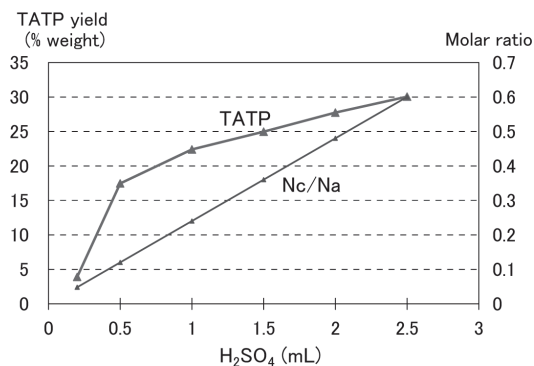
5.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ

เมื่อนำ TATP ที่สังเคราะห์ได้ไปละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ กันพบว่า TATP ไม่ละลายในตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วสูงเช่น น้ำ แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเช่น เบนซีน และทำปฏิกิริยาสลายตัวอย่างรุนแรงกับกรด จากนั้นนำไปทดสอบคุณสมบัติด้านวัตถุระเบิดพบว่า TATP เกิดการเปลี่ยนสถานะเป็น

ของเหลวทั้งหมดก่อนที่จะเกิดการลุกไหม้ เมื่อนำไปวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลวพบว่าจุดหลอมเหลวของ TATP อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 85-95°C และสารสังเคราะห์ดังกล่าวมีความไวต่อการจุดติดไฟสูง จึงสามารถจัดประเภทของสารสังเคราะห์นี้ได้ว่าเป็นวัตถุระเบิดแรงสูงจำพวกดินระเบิด (primary explosive)

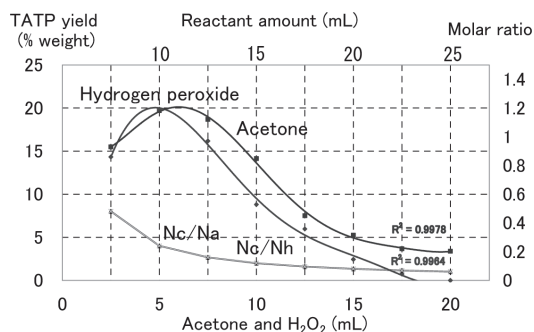
5.4 การหาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้

กำหนดปริมาณสารตั้งต้นโดยใช้อะซีโตน 5 mL และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5 mL แล้วใช้กรดซัลฟริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นตามภาพที่ 6 เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย เมื่อกำหนดให้ Nc คือจำนวนโมลาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรดซัลฟริก) และ Na คือจำนวนโมลาร์ของอะซีโตนพบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อใช้อัตราส่วนโมลาร์ระหว่าง Nc/Na ไม่เกิน 0.5 หากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นกว่านี้อีก แนวโน้มของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะยังคงเพิ่มขึ้นแต่ไม่มากนัก ในการสังเคราะห์ TATP ที่ต้องการความบริสุทธิ์มาก ไม่ควรให้อัตราส่วนโมลาร์ระหว่าง Nc/Na เกิน 0.5 เพราะจะทำให้เกิด ผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการเช่น TeATeP ปะปนมากขึ้น



ภาพที่ 6 แนวโน้มของปริมาณ TATP ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับปริมาณ H₂SO₄

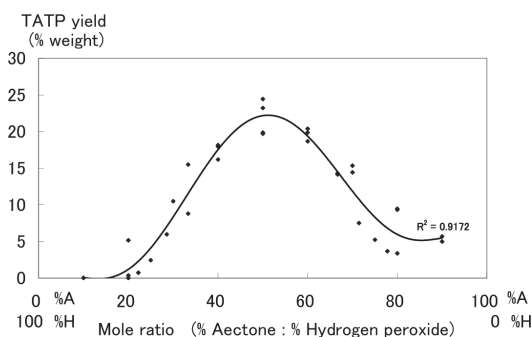
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดซัลฟริกในปริมาณคงที่ (H₂SO₄ 1 mL) และกำหนดให้สารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งมีค่าคงที่แล้วเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นอีกตัวสามารถแยกการทดลองได้ดังนี้คือเพิ่มปริมาณอะซีโตนและเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ นำผลการทดลองที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นกับปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้แสดงตามภาพที่ 7



ภาพที่ 7 แนวโน้มของปริมาณ TATP ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับปริมาณสารตั้งต้น (Nc : H₂SO₄ Molar, Na : Acetone Molar, Nh : Hydrogen peroxide Molar)

จากกราฟในภาพที่ 7 พบว่าปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงทั้งสองชนิดจะส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ ในช่วงที่ใช้สารตั้งต้นปริมาณน้อย (ปริมาณสารตั้งต้นเท่ากับ 7.5 mL) พบว่าปริมาณของอะซีโตนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เทียบกับปริมาณ TATP ที่ได้ไม่ต่างกัน ปริมาณผลิตภัณฑ์จะเกิดขึ้นมากที่สุดที่ค่าอัตราส่วนโมลาร์ $Nc/Na = Nc/Nh$ จากนั้นแม้จะใช้สารตั้งต้นเพิ่มขึ้นอีกผลิตภัณฑ์กลับมีปริมาณลดลงไปเรื่อยๆ โดยในช่วงดังกล่าวเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบอัตราส่วนโมลาร์ระหว่าง Nc/Na และ Nc/Nh แล้วพบว่าค่า $Nc/Na < Nc/Nh$ ส่งผลทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากกว่า $Nc/Na > Nc/Nh$ แสดงว่าในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ปริมาณของอะซีโตนจะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากกว่าปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เมื่อพิจารณาสัดส่วนสารตั้งต้นโดยใช้กรดซัลฟูริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ปริมาณอะซีโตนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสัดส่วนต่างๆ นำผลการทดลองมาเขียนเป็นกราฟได้ตามภาพที่ 8



ภาพที่ 8 ปริมาณ TATP ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับอัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น

จากกราฟในภาพที่ 8 จะสังเกตเห็นแนวโน้มปริมาณสาร TATP ที่สังเคราะห์ได้เริ่มต้นที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ระหว่างอะซีโตนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 2:8 จากนั้นปริมาณ TATP จะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงอัตราส่วน 1:1 (จำนวนโมลของอะซีโตนเท่ากับจำนวนโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ถ้าหากยังเพิ่มปริมาณอะซีโตนให้มากกว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ TATP ที่สังเคราะห์ได้จะค่อย ๆ ลดลง แต่ TATP ที่ได้ยังมีปริมาณที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่ใช้ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่าอะซีโตน

จากผลดังกล่าวทำให้ทราบอัตราส่วนโดยโมล (%Mol) ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ TATP แล้วได้ปริมาณมากที่สุดคือ 1:1 ซึ่งหากพิจารณาเป็นอัตราส่วนโดยปริมาตร (%Vol.) ของสารตั้งต้นซึ่งใช้ความเข้มข้น H_2SO_4 99.7% และ H_2O_2 35% แล้วสัดส่วนที่เหมาะสมก็จะเป็น 1:1 ด้วยเช่นเดียวกัน หากทำการสังเคราะห์ TATP ด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างออกไปจากการทดลองครั้งนี้จำเป็นจะต้องพิจารณาปริมาณสารตั้งต้นโดยอ้างอิงอัตราส่วนโดยโมล

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าสารตั้งต้นอะซีโตนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถนำมาใช้สังเคราะห์วัตถุระเบิด TATP ได้ ซึ่งวัตถุระเบิดดังกล่าวมีความไวและอันตรายสูงในอนาคตจึงควรที่จะต้องควบคุมการใช้งานสารตั้งต้นซึ่งอาจนำมาใช้สังเคราะห์วัตถุระเบิดดังกล่าวได้

6. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ผู้อำนวยการกอง
วิชาเคมี ส่วนการศึกษา โรงเรียนนายร้อยพระจุล
จอมเกล้า พ.อ.ประเวทย์ มงคลศิริ ที่ได้กรุณาให้
คำแนะนำและข้อมูลที่เป็นประโยชน์ตลอดจนการ
สนับสนุนปัจจัยที่จำเป็นสำหรับการเขียนบทความ
ฉบับนี้ ขอขอบคุณกองทุนพัฒนา รร.จปร. ที่
ให้การสนับสนุนเงินทุนสำหรับการวิจัยในครั้งนี้

บรรณานุกรม

- (1) http://topics.nytimes.com/top/reference/timestopics/subjects/t/terrorism/2006_transatlantic_aircraft_plot/index.html
- (2) R. Wolfenstein, *Chem. Ber.*, **28**, 2265-2269 (1895).
- (3) <http://www.tsa.gov/311/index.shtm>
- (4) ประเสริฐ ศรีไพโรจน์. เคมีอินทรีย์พื้นฐานเล่ม 2, พิมพ์ครั้งแรก, กรุงเทพฯ. 2552.
- (5) John. Mc., *Fundamentals of Organic Chemistry* 4th, (1998).
- (6) N.A. Milas and A. Golubovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5824, (1959).
- (7) S.J. Benson et al., *Science and Justice*, **49**, 81-86 (2009).
- (8) R. Matyas, J. Selesovsky, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 95-99 (2009).
- (9) R. Matyas, J. Pachman, H.-G. Ang, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **22 No. 2**, 89-91 (2008).