

ფეთქებადი ნივთიერების - პიკრინმჟავას სინთეზის გაუმჯობესებელი მეთოდოლოგია

აკად. დოქტორი მერაბ ნადირაშვილი
ბრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტი

დოქტორანტი თამარ იაშვილი
ბრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საინჟინრო ფიზიკის
სადოქტორო პროგრამა

აბსტრაქტი

ადამიანისათვის, ფეთქებად ნივთიერებებს, როგორც ენერჯის წყაროს, უდიდესი მნიშვნელობა ენიჭებათ. ეს ეხება არამხოლოდ საომარ ვითარებას, არამედ მშვიდობიანი აღმშენებლობის პერიოდსაც - სამთო და საინჟინრო საქმეს, მიწისზედა და მიწისქვეშა ინფრასტრუქტურის მოწყობასა და ა. შ. დღეისათვის, მსოფლიოში, მილიონობით ტონა სხვადასხვა ტიპის ფეთქებადი ნივთიერება იწარმოება. თუმცა, ეს არ გამოირიცხავს ახალი ფეთქებადი ნივთიერებების სინთეზის საჭიროებას, რიგი მოტივაციების გამო. პირველ რიგში, იმ მახასიათებლების ოპტიმიზაციისათვის, როგორცაა, თვითღირებულება, სიძლიერე, უსაფრთხოება - წარმოების, შენახვის, ტრანსპორტირების დროს და ა. შ. ისიც გასათვალისწინებელია, რომ ფეთქებადი ნივთიერებების სინთეზი მაღალი რისკის შემცველია და ძვირადღირებულ „სიამოვნებას“ წარმოადგენს. ამიტომ, ამ პროცესში, მიზნობრივი ნივთიერებების პრაქტიკული გამოსავლის გაზრდას უდიდესი მნიშვნელობა ენიჭება. ზოგადად, ჩვენი სამუშაოს ძირითადი მიზანი პიკრინმჟავას გარდაქმნით მისი ქიმიური ანალოგების სინთეზი და მათი ფეთქებადი უნარის შესწავლაა. ასეთი გარდაქმნების განსახორციელებლად გვჭირდება თვითონ პიკრინმჟავას, როგორც სუბსტრატის მრავალგზისი სინთეზი დაგროვებისათვის. ნაშრომი შეეხება პიკრინმჟავას სინთეზის ერთ-ერთ ცნობილ მეთოდოლოგიაში ჩვენს მიერ შეტანილ ცვლილებებს, რის შედეგადაც, ამ ფეთქებადი ნივთიერების პრაქტიკული გამოსავალი საგრძნობლად გაიზარდა. სტატიაში, რომელიც ნაწილობრივ მიმოხილვითი ხასიათისაა, განხილულია, აგრეთვე, სხვა ინფორმაცია პიკრინმჟავას შესახებ, მისი მუავური თვისების უარყოფითი მხარე, ნიტრირების პროცესის მექანიზმი და ა.შ.

საკვანძო სიტყვები: ფეთქებადი ნივთიერებები, სინთეზი, მეთოდოლოგია, პიკრინმჟავა, ნიტრირება, რეაქციის პრაქტიკული გამოსავალი

Improved Method of Synthesis Material - Picric Acid

Merab Nadirashvili
Academic doctor
Grigol Tsulikidze Mining Institute

Tamar Iashvili
PhD student
Grigol Tsulukidze Mining Institute
Georgian Technical University,
Doctoral Program of Engineering Physics

Abstract

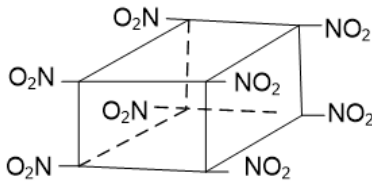
For humans, explosives are of great importance as a source of energy. This applies not only to the state of war, but also to the period of peaceful reconstruction - mining and engineering work, arrangement of surface and underground infrastructure, etc. Today, millions of tons of different types of explosives are produced worldwide. However, this does not preclude the need to synthesize new explosives for a number of reasons.

First of all, to optimize the characteristics such as cost, strength, safety - during production, storage, transportation, etc. It should also be noted that the synthesis of explosives is high risk and expensive "pleasure". Therefore, in this process, increasing the practical solution of the targeted substances is of great importance. In general, the main goal of our work is to synthesize its chemical analogues by converting picric acid and to study their explosive ability. To perform such transformations we need multiple syntheses of picric acid itself to accumulate. The paper deals with the changes we have made in one of the well-known methods of picric acid synthesis, as a result of which the practical solution of this explosive has been significantly increased. The article, which is partly reviewable, also discusses other information about picric acid, the disadvantage of its acidic properties, the mechanism of the nitration process, and so on.

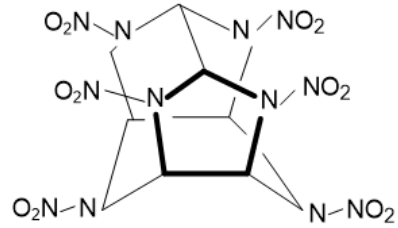
Key words: Explosives, Synthesis, Methodology, Picric acid, Nitration, Practical yield

შესავალი

ბუნებაში, ფეთქებადი ნივთიერებების (ფნ) მხოლოდ თითზე ჩამოსათვლელი რაოდენობა მოიპოვება. შესაბამისად, მათი აბსოლუტური უმრავლესობა, ქიმიური სინთეზის გზით იწარმოება. სინთეზურადაა მიღებული ისეთი ცნობილი ფნ-ები, როგორიცაა არომატული პოლინიტრონაერთები - პიკრინმუავა, ტროტილი, სტიფინმუავა; აზოტმუავას ესტერები - ნიტროგლიცერინი, ნიტროგლიკოლი; ნიტრამინები - ჰექსოგენი, ოქტოგენი, CL-20 და სხვა მრავალი. რაც შეეხება XX საუკუნის ბოლოს აშშ-ში სინთეზირებულ ოქტანიტროკუბანსა და CL-20, მათი ფეთქებადი მახასიათებლები მაქსიმალურია [1, 2]:



ოქტანიტროკუბანი



CL-20 ჰექსანიტროჰექსააზაბიზოვიურციტანი

მიუხედავად ძლიერი ფეთქებადი თვისებისა, ამ ნივთიერებებს აქვთ სერიოზული ნაკლი - მათი მაღალი თვითღირებულება.

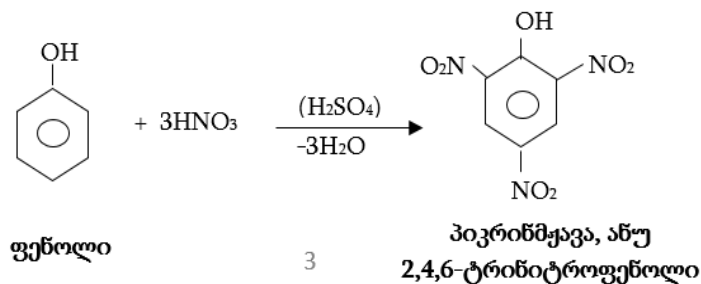
პიკრინმუავა არის ვარგად ცნობილი, საკმაოდ ძლიერი და შედარებით იაფი ფნ. მეოცე საუკუნის განმავლობაში, ამ ნივთიერებით დამუხტული მილიონობით ჭურვი იქნა გამოყენებული მსოფლიო ომებსა და სხვა სამხედრო კონფლიქტებში.

ჩვენს მიერ პიკრინმუავას არჩევა მთავარ „სამუშაო“ ნივთიერებად განპირობებულია იმით, რომ თვითონ ფენოლი, ქიმიურ ანალოგებთან (ანიზოლი, კრეზოლი, რეზორცინი...) ერთად არის უმნიშვნელოვანესი და უიაფესი „ნედლეული“ ადამიანისათვის აუცილებელი ისეთი ნაწარმების მისაღებად, როგორიცაა საღებავები, ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები, პლასტმასები... მათ შორისაა ცნობილი ფნ-ებიც: პიკრინმუავა, იზომერული დინიტროფენოლები, მეთილპიკრატი, კრეზოლიტი, სტიფინმუავა და ა. შ. გარდა ამისა, ჩვენ გვაქვს გარკვეული გამოცდილება ალკილფენოლების სინთეზისა [3,4], რომლებიც შეიძლება შეთავაზებულ იქნას როგორც საინტერესო სუბსტრატები პიკრინმუავას სტრუქტურული ანალოგების სინთეზისათვის, სავარაუდოდ, ფეთქებადი თვისების შენარჩუნებით.

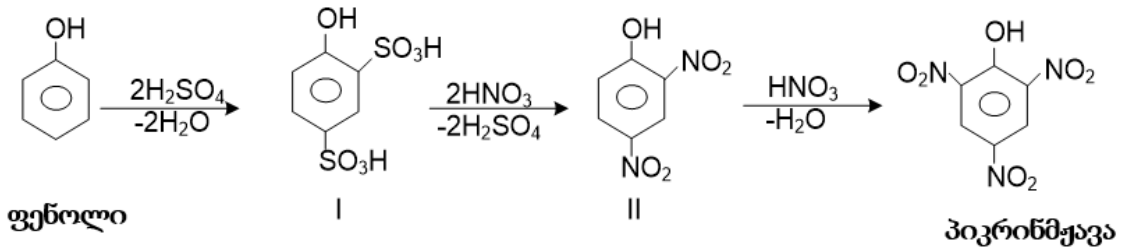
აღვნიშნავთ იმასაც, რომ პიკრინმუავა საკმაოდ ძლიერი მუავაა. მისი მუავურობა - ზოგიერთი მინერალური მუავისას უტოლდება. ამ თვისების გამო, იგი აქტიურად ურთიერთქმედებს ჭურვის მეტალის კორპუსზე და „ჭამს“ მას. ამ დროს წარმოიქმნება მძიმე მეტალების პიკრატიები. ისინი მეტად მგრძობიარენი არიან გაცხელებისა და დარტყმის მიმართ. ეს განსაკუთრებით შეეხება რკინის, ნიკელის, ქრომის პიკრატიებს. ეს არის პიკრინმუავას, როგორც ფნ-ის არსებითი ნაკლი. ამ მხრივ, უდავო უპირატესობა აქვს ტროტილს. მიუხედავად ამისა, პიკრინმუავას მნიშვნელობა შეიძლება გაიზარდოს საომარი ვითარების დროს. ცხადია, ამ შემთხვევაში, ჭურვის შევსების წინ აუცილებელია მისი მოთავსება არამეტალურ კონტეინერში.

პიკრინმუავას მუავური თვისების არასასურველი გამოვლენის აცილებისათვის არსებობს მეორე, ქიმიური მეთოდიც, კერძოდ, - პიკრინმუავას მოლეკულური სტრუქტურის შეცვლა ჰიდროქსილის ჯგუფის ისეთი რეაქციებით, როგორიცაა, ალკილირება, აცილირება და ა.შ. სხვა სიტყვებით, ესაა პიკრინმუავას სტრუქტურული ანალოგების სინთეზი, სავარაუდოდ, ფეთქებადი უნარის შენარჩუნებით.

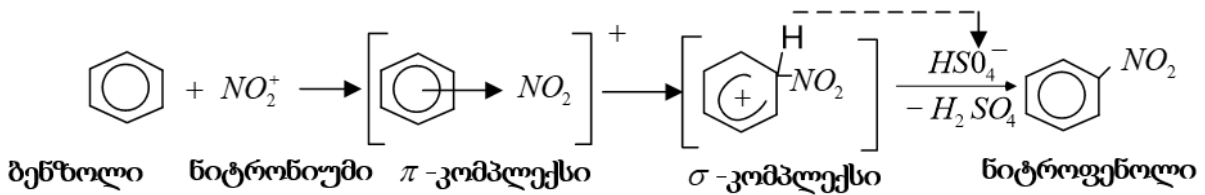
პიკრინმუავას სინთეზი. ნიტრირების მექანიზმი: პიკრინმუავას ასინთეზებენ ფენოლის ნიტრირების რეაქციით. სინთეზის ზოგადი სქემა ასე გამოისახება:



ნიტრირების თეორიის მიხედვით, გოგირდმჟავას შუალედური როლი ნიტრირების პროცესში ისაა, რომ მისი მოქმედებით ფენოლთან, საკმაოდ ადვილად მიიღება 2,4-დისულფოფენოლი - რეაქციის პირველი შუალედური პროდუქტი. რეაქციის მომდევნო საფეხურზე, ხდება ორი ნიტროჯგუფით სულფოჯგუფების ჩანაცვლება, რის შედეგადაც მიიღება 2,4-დინიტროფენოლი - რეაქციის მეორე შუალედური პროდუქტი. ბოლოს, ამოტმჟავას მესამე მოლეკულის ხარჯზე, ასევე ადვილად ხდება კიდევ ერთი ნიტროჯგუფის ჩანაცვლება დინიტროფენოლის მე-6 ნახშირბადთან და წარმოიქმნება 2,4,6-ტრინიტროფენოლი, ანუ პიკრინმჟავა:



სარეაქციო ნარევიში, ამოტმჟავასაგან მიღებულ მოლეკულურ ფრაგმენტს, ნიტრონიუმს (NO_2^+) უწოდებენ. სწორედ, დადებითი მუხტის მატარებელი ეს ნაწილაკი უტევს მაღალი π -ელექტრონული სიმკვრივის მქონე ფენოლის (ბენზოლის, ტოლუოლის, ანიზოლის...) არომატულ ბირთვს, გამოაძევეს კონკრეტულ (მეორე, მეოთხე, მეექვსე) ნახშირბადატომთან მდგომ წყალბადს დადებითი იონის H^+ სახით და იკავებს მის ადგილს, ანუ ჩანაცვლება მას. აღნიშნულ პროცესს, ორგანულ ქიმიიაში, ელექტროფილურ ჩანაცვლებას უწოდებენ. ასეთი ჩანაცვლება მიმდინარეობს ე.წ. π - და σ -კომპლექსების შუალედური წარმოქმნის სტადიების გავლით და საბოლოო პროდუქტების ფორმირებით მთავრდება. ქვემოთ მოტანილია ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმი ბენზოლის ნიტრირების მაგალითზე, რომლის დროსაც მიიღება ნიტრობენზოლი



პიკრინმჟავას სინთეზის ერთ-ერთი ცნობილი მეთოდიკა [5]: ფაიფურის ჯამში 12,5გ ფენოლს 34 მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან ურევინ და ნარევს წყლის აბაზანაზე აცხელებენ მანამ, ვიდრე ფენოლსულფომჟავას გამჭვირვალე ხსნარი არ მიიღება. ფენოლსულფომჟავას წარმოქმნა ჩვეულებრივ 30-40 წუთში მთავრდება.

ფენოლსულფომჟავას ხსნარს თანდათან მორევით გადაასხამენ ლიტრიან კოლბაში, რომელშიც 50მლ ცივი წყალი მოთავსებული. კოლბას წყლით აცივებენ. შემდეგ აგრძელებენ რა ვარგად მორევას, საწვეთი ძაბრიდან თანდათან 25მლ კონცენტრირებულ ამოტმჟავას ($d=1,4$) უმატებენ, მასთან სარეაქციო ნარევი მუქ-წითლად იფერება, ტემპერატურა კი იზრდება და წითელი ორთქლი გამოიყოფა (ჩასუნთქვა არ შეიძლება! სამუშაოს ატარებენ ამწოვ ვარადაში!). შემდეგ კოლბას წყლის აბაზანაზე დგამენ, ამოტმჟავას დანარჩენ 10 მლ-ს უმატებენ და სარეაქციო ნარევს 1,5-2 საათის განმავლობაში აცხელებენ.

გაცივების შემდეგ ყვითელი კრისტალური მასის სახით გამოიყოფა პიკრინის მჟავა. მას უმატებენ წყალს, აურევინ, კრისტალებს ბიუხნერის ძაბრზე გაფილტრავენ და რამდენჯერმე ცივი წყლით ჩარეცხავენ, რომ იგი დედახსნარისაგან გაათავისუფლონ. პიკრინის მჟავას 50%-იანი ეთილის სპირტიდან გადააკრისტალებენ: დნ.ტ. 1220C. გამოსავალია 14გ.

ცნობილისა და გაუმჯობესებული მეთოდიკების შედარება: ცნობილ მეთოდიკაში, 12,5გ ფენოლიდან მიიღება 14გ პიკრინმჟავა. ანუ, ამ უკანასკნელის პრაქტიკული გამოსავალია - 46%, რაც არ არის მაღალი გამოსავალი. ვცადოთ მიზების ახსნა.

დავიწყოთ იქიდან, რომ მეთოდიკის მიხედვით, ფენოლსა და გოგირდმჟავას ერთმანეთთან, ერთბაშად შეურევინ და წყლის აბაზანაზე აცხელებენ 30-40 წუთის განმავლობაში.

ჩვენ, სარეაქციო კოლბაში ფენოლს ჯერ ვაღვლით, ხოლო შემდეგ ვამატებთ გოგირდმჟავას წვეთობით, მორევის თანხლებით. გარდა ამისა, მჟავას დამატებას ვინწყებთ დაახლოებით 500C-დან. დამატების შემდეგ

კი ნარევეს, მინიმუმ, 1 საათის განმავლობაში ვაცხელებთ მდულარე წყლის აბაზანაზე, ისე, რომ სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა აღწევს 96-970C. ამ დროს, დისულფოფენოლის წარმოქმნა თითქმის დასრულებულია.

ცნობილ მეთოდიკაში აზოტმჟავას დამატებამდე რეაქტორში ასხამენ 50 მლ ცივ წყალს, ანუ სინთეზირებული დისულფოფენოლის განზავებას ახდენენ. ამან, არ შეიძლება გავლენა არ მოახდინოს დამატებული **აზოტმჟავას კონცენტრაციაზე**, ცხადია, - შემცირებისაკენ, რაც არაა სასურველი.

საჭიროა, აღვნიშნოთ, რომ თავიდან პიკრინმჟავას სინთეზის რამდენიმე რეაქციაში, ვიყენებდით, ძველ, საბჭოთა დროს წარმოებულ აზოტმჟავას, რომლის სიმკვრივე 1,37-ს არ აღემატებოდა. მომდევნო რეაქციებში, უკვე „მერვის“ ფირმის აზოტმჟავა გამოვიყენეთ ($d=1,42$). ამას, პიკრინმჟავას პრაქტიკული გამოსავლის ზრდის ერთ-ერთ ფაქტორად მივიჩნევთ.

ჩვენ, აზოტმჟავას დამატებამდე, რეაქციის პირველ ეტაპზე სინთეზირებული დისულფოფენოლის ტემპერატურა აგვყავს 500C-მდე. აზოტმჟავას პირველი ულუფის დამატების მსვლელობისას, ნარევის ტემპერატურა ხშირად 76-780C-მდე იწევს, ამასთან, იწყება ნიტროზული აირების აქტიური გამოყოფაც. მისი ინტენსივობა ტემპერატურასთან ერთად „სინქრონულად“ იმატებს.

აღვნიშნავთ იმასაც, რომ აზოტმჟავას მეორე ულუფის დამატების დროსაც (ზოგჯერ - დამატების შემდეგ!) აირგამოყოფა კვლავ, სავარაუდოდ ინტენსიურია, რაც რეაქციის მიმდინარეობის (გაგრძელების) მაჩვენებელია.

გარდა ამისა, საყურადღებოა ისიც, რომ ხშირად, აზოტმჟავას მეორე ულუფის დამატების შემდეგ, ცხელ სარეაქციო ნარევიც კი შეინიშნება ღია ფერის კრისტალების წარმოქმნა, ხოლო გაცივებისას, მათი რაოდენობა იმატებს. კრისტალების გაფილტვრის შემდეგ, დედახსნარის კონსისტენციის ვიზუალური შეფასება იმაზე მიანიშნებს, რომ ის არ არის მხოლოდ **რეაქციაში შეუსვლელი მჟავების ნარევი**. იგი, სავარაუდოდ, შეიცავს რეაქციაში შეუსვლელ, **შუალედურ დინიტროფენოლსაც**. ეს რომ ასეა, სარეაქციო მასაზე აზოტმჟავას ახალი ულუფის დამატებისას აირგამოყოფით (რეაქციის გაგრძელებით) მტკიცდება.

აქ გასათვალისწინებელია ისიც, რომ 95-970C ტემპერატურაზე ცხელებისას ხდება აზოტმჟავას აორთქლება. ამიტომ, როგორც აღვნიშნეთ, დედახსნარს კვლავ ვაბრუნებთ რეაქტორში და ვამატებთ აზოტმჟავას კიდევ ერთ ულუფას, საწყისი დოზის დაახლოებით 15-20%-ის ოდენობით. რეაქციის მიმდინარეობაზე, კვლავ აირწარმოქმნა მიგვითითებს, თუმცა, ის შედარებით ნაკლებინტენსიურია.

ყოფილა შემთხვევა, როცა რეაქციის ბოლო ეტაპის შემდეგ, სარეაქციო კოლბაში, სინთეზირებული პიკრინმჟავას საერთო რაოდენობის დაახლოებით 1/3 დაღეჭილა...

ყოველივე ამის შედეგად, მიზნობრივი პროდუქტის - პიკრინმჟავას დანაკარგების მინიმალიზაცია ხდება და მისი პრაქტიკული გამოსავალი 86%-ს აღწევს.

დასკვნა

1. რეაქციის ტემპერატურული რეჟიმი თითქმის მთლიანად შევცვალეთ.
2. უფრო კონცენტრირებული ($d=1,42$) აზოტმჟავა იქნა გამოყენებული.
3. მაღალ ტემპერატურაზე აზოტმჟავას აორთქლების გათვალისწინებით, მისი სარეაქციო დოზირება გავზარდეთ 15-20%-ით.
4. ყოველივე ამის შედეგად, პიკრინმჟავას პრაქტიკული გამოსავალი გაიზარდა 46-დან 86%-მდე.
5. ანალოგიურ პროცედურებში, კერძოდ, მეთილპიკრატის, ეთილპიკრატისა და ტრინიტრომეზითილენის გვემიური სინთეზების დროს, შესაძლებლად მივიჩნევთ სტატიაში განხილული რეგულაციების გამოყენებას ნახსენები ფუნქციონალური პრაქტიკული გამოსავლის გაზრდის მიზნით.

გამოყენებული ლიტერატურა

A.M. Astakhov, R.S. Stepanov and A.Yu. Babushkin, On the detonation parameters of octanitrocubane, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Volume 34, pages 85-87(1998).

U.R. Nair, R. Sivabalan, etc., Hexanitrohexaazaisowurzitane (CL-20), CL-20 based formulations (review), *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Volume 41, pages (121-132), March 2005.

N. Chikhradze, M. Nadirashvili, S. Khomeriki, and I. Varshanidze, "The Synthesis of Phenyl Acetylene phenols for Development of New Explosives", *World Multidisciplinary Earth Sciences symposium WMESS, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 95, (2017) 042030, Prague (Czech Republic).

M. D. Nadirashvili, "Synthesis of silicon-containing alkynylphenols", *Ninth International Conference on Organometallic Chemistry, Abstracts of papers*, Dijon, France, September 3-7, A 61, 1979.

I. K. Yuriev, "Practical Works in Organic Chemistry", TSU Publishing House, Tbilisi, p. 509, 1969 (in Georgian).