This article is available in PDF-format, in coloured version, at: www.wydawnictwa.ipo.waw.pl/materialy-wysokoenergetyczne.html

Materiały Wysokoenergetyczne / High-Energetic Materials, ***2015****, 7, 125 − 143*
ISSN 2083-0165

2,4,6-trinitrotoluen jako źródło nowoczesnych materiałów wybuchowych. Przegląd
2,4,6-trinitrotoluene as a source of modern explosives. Review

Mateusz Szala[1,*)], Tomasz Sałaciński[2)]

1) Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Materiałów Wybuchowych, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, PL
2) Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL
**E-mail:* mateusz.szala@wat.edu.pl

Streszczenie: *Omówiono wybrane, mające właściwości wybuchowe lub będące potencjalnie związkami energetycznymi, produkty reakcji w których 2,4,6-trinitrotoluen jest substratem. Opisano między innymi: trinitrobenzen, cyjanotrinitrobenzen, trinitroksylen, amino-trinitrotolueny, trinitro-nitrometylo-benzen, metylenobis(2,4,6-trinitrobenzen), heksanitrostilben, nitro-metylo-difenyloaminy, 4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksytoluen oraz pochodne 2,4,6-trinitrobenzylidenoaminy. Dla każdego opisanego związku przedstawiono ścieżkę syntezy oraz dla wybranych materiałów podano parametry detonacyjne.*
Abstract: *The review concentrates on some energetic compounds or compounds with potentially energetic properties which can be obtained as products of reactions with 2,4,6-trinitrotoluene. Synthesis and main properties were presented for: trinitrobenzene, cyanotrinitrobenzene, trinitroxylene, amino-trinitro-toluenes, trinitro-nitromethyl-benzene, methylenebis(2,4,6-trinitrobenzene), hexanitrostilbene, nitro-methyl-diphenylamines, 4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-azoxytoluene and 2,4,6-trinitrobenzylideneamine derivatives. For each described compound the synthesis path was described and for selected compounds detonation parameters were presented.*

Słowa kluczowe*: 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), synteza, cyjano-2,4,6-trinitrobenzen, 1,3,5-trinitro-2-(nitrometylo) benzen, nitro-metylo-difenyloamina, ATNT, BTNHT, DATNT, DNTN, HNDFM, HNS, TNAT, TNB, TNBHT, TNX*
Keywords: *2,4,6-trinitrotoluene (TNT), synthesis, cyanotrinitrobenzene, trinitro-nitromethyl-benzene, nitro-methyl-diphenylamine, ATNT, BTNHT, DATNT, DNTN, HNDFM, HNS, TNAT, TNB, TNBHT, TNX*

1. Wprowadzenie

2,4,6-trinitrotoluen (trotyl) został po raz pierwszy otrzymany przez Wilbrand'a w roku 1863 [1] lecz ze względu na jego niską wrażliwość na bodźce mechaniczne oraz stosunkowo dużą średnicę krytyczną detonacji, właściwości wybuchowe materiału nie zostały dostrzeżone od razu. Można przyjąć, że trotyl wszedł na uzbrojenie około roku 1900 [2, 3], przy czym podczas pierwszej wojny światowej wciąż masowo używano głównie 2,4,6-trinitrofenolu (kwas pikrynowy) jako materiału wybuchowego kruszącego. Mimo, że 2,4,6-trinitrofenol został odkryty prawie 100 lat przed trotylem [4] to ze względu na jego niekorzystne właściwości [3], jego masowe stosowanie skończyło się praktycznie wraz z końcem I Wojny Światowej. Współcześnie bada się i stosuje wiele różnorodnych materiałów wybuchowych. Najpopularniejsze przykłady podano w tabeli 1. Właściwości niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu przedstawiono w tabeli 2, a trotylu i materiałów omówionych w pracy – w tabeli 3. Mimo, że wszystkie badane współcześnie kruszące materiały wybuchowe należą do najróżniejszych grup związków chemicznych to wszystkie są one zbudowane z węgla wodoru, azotu i tlenu. W ostatnich latach obserwuje się podczas projektowania nowych materiałów wybuchowych tendencję

Tab. 1. Właściwości wybranych materiałów wybuchowych

Wzór sumaryczny (zawartość azotu [%])	Substancja		Temperatura topnienia i/lub rozkładu [°C]	Prędkość detonacji [km/s] (gęstość [g/cm^3])	Wrażliwość na	
	Nazwa	Skrót [nr CAS]			uderzenie [N·m]	tarcie [N]
$C_2H_2N_4O_3$ (43,1)	3-nitro-1,2,4-triazol-5-on	NTO [932-64-9]	266,0 [5] 267 ÷ 269 [6] 269 [7] 270 [8, 9] 270 (rozkład 270 ÷ 273) [10] 274,8 [5] Rozkład: ~ 270 [11]	7,992 (1,84) [12] 8,4 (1,91) [11] 8,510[a)] (1,93[b)]) [7, 12] 8,558[a)] (1,930[b)]) [13] 8,564 (1,93) [9]	> 40 [14] 51 [7]	252 [15] > 353 [9, 11]
$C_2H_4N_4O_4$ (37,8)	1,1-diamino-2,2-dinitroetylen	FOX-7, DADNE [145250-81-3]	Rozkład: 215 [16, 17] Rozkład: 226 [18] Rozkład: > 240 [13] Rozkład: 254 [9, 19]	8,870 (1,88 ÷ 1,885) [16, 17] 9,044[a)] (1,885[b)]) [13] 9,090 (1,885) [9]	15 ÷ 40 [13] 24 [7] > 30 [17]	168 ÷ 288 [18] 216 [13] > 350 [16, 17] > 360 [9]
$C_3H_4N_4O_6$ (29,2)	1,3,3-trinitroazetydyna	TNAZ [97645-24-4]	99,0 [20] 99 ÷ 101 [21] 101 [22-24] 103 ÷ 104 [25] Rozkład: > 240 [13]	9,006[a)] (1,840[b)]) [13]	6 [13]	324 [13]
$C_3H_6N_6O_6$ (37,8)	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan	heksogen, RDX [121-82-4]	203 [26] 204 [7, 27-32] 205 [33] 205 (215 rozkład) [9, 10] 205 ÷ 206 [34] Rozkład: 220 [17] Rozkład: 230 [13]	8,5 (1,81) [10] 8,600 (1,806) [9] 8,700 (1,80) [12] 8,75 (1,76) [30, 35] 8,780 (1,78) [7] 8,930 (1,82) [17] 8,977[a)] (1,816[b)]) [13]	5,6 [39] 7 [17] 7,4 [13, 30] 7,5 [7], [35]	96 [15] 114 [10] 120 [17, 19, 30, 35, 39]
$C_4H_8N_8O_8$ (37,8)	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraza-cyklooktan	oktogen, HMX [2691-41-0]	246 [7] 275 [27, 30] 276 ÷ 286 (278 rozkład) [9] 276 [28] 278,5 ÷ 280 [26, 36] 283 (rozkład ~ 280) [10] 285 [37] 286 [33] Rozkład: 287 [13, 38]	9,1 (1,9) [38] 9,1 (1,905 - 1,910) [13, 27] 9,120 (1,90) [7] 9,320[a)] (1,910[b)]) [13]	6,4 [39] 7,4 [13] 7,5 [7, 38] 10,20 (α-) [40] 11,90 (ε-) [40]	95 [39] 120 [13, 38]
$C_6H_6N_6O_6$ (32,6)	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen	TATB [3058-38-6]	321 ÷ 326 [5] 330 [9] 347 (czystość 97%) [6] 350 (rozkład) [6, 7, 26, 27, 36, 41]	7,35 [27] 7,95 [40] 8,000[!] (1,94[b)]) [7] 8,108 (1,94) [9] 8,114[a)] (1,937[b)]) [13]	50 [7, 13]	120,17 [40] 240 [15] 353 [13] > 360 [9]
$C_6H_6N_{12}O_{12}$ (38,4)	2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan	CL-20, HNIW [135285-90-4]	220 (rozkład) [42] 228 (rozkład) [9] 240 (ε-) [5] 247 [42]	(α- 1,97, β- 1,99, γ- 1,92, ε- 2,04) [9] 9,580 [9] 10,000 (!) (2,02 ÷ 2,04) [42]	2 [42]	78 ÷ 110 [43] 80 [42]

a) wartość obliczona; b) całkowita gęstość maksymalna (ang. *total maximum density*, TMD)

zgodnie, z którą w cząsteczkach odpowiednich związków minimalizuje się ilość wodoru a maksymalizuje zawartość azotu. Minimalizacja ilości wodoru w cząsteczce MW podwyższa ciepło wybuchu a zwiększanie zawartości azotu wpływa na podwyższenie standardowej entalpii tworzenia oraz zwiększa ilość gazowych produktów wybuchu.

Mimo że najczęściej wymieniane przez użytkowników wady trotylu to ograniczenie górnej granicy temperaturowej stosowania ze względu na niską temperaturę topnienia (tabela 3), podatność na fotolityczny rozkład [44] oraz podatność na szereg reakcji w środowisku zasadowym [45], oraz, że od ponad 115 lat poszukiwane są materiały mogące go zastąpić, nadal trotyl jest jednym z najczęściej i praktycznie nieprzerwanie stosowanych kruszących materiałów wybuchowych. Podstawowym celem tego typu działań jest obecnie wdrożenie tzw. amunicji małowrażliwej. Wymagania wobec tego typu amunicji ostatnio opisano np. w [46]. Częściowo, przyczyny takiej sytuacji wynikają ze skutków technologicznych i zagrożeń spowodowanych właściwościami przedstawionymi w tabeli 1. Trotyl góruje znacznie niższą wrażliwością na bodźce mechaniczne nad takimi materiałami jak wymienione w tabeli 1: TNAZ, RDX, HMX oraz CL-20. Materiały o mniejszej wrażliwości na uderzenie i/lub tarcie (NTO i FOX-7), w tym zawierające w cząsteczce "szkielet trotylowy" (TATB), nie mogą konkurować z trotylem w mieszaninach niskotopliwych, gdyż – odpowiednio – rozkładają się podczas topnienia lub topią się w dużo wyższej temperaturze i w związku z tym nakłady energetyczne są bardzo duże. Zważywszy na prawidłowość, że materiał wybuchowy w stanie stopionym charakteryzuje się w porównaniu z postacią stałą zwiększoną wrażliwością na bodźce zewnętrzne, nie bez znaczenia jest ta zaleta trotylu, że różnica pomiędzy temperaturą topnienia (81 °C) a temperaturą rozkładu (min. 240 °C) wynosi około 160 °C. Zapewnia to odpowiedni margines bezpieczeństwa w sytuacji lokalnego przegrzania stopionego materiału.

Silnym impulsem dla poszukiwania materiałów wybuchowych mogących konkurować z trotylem jest znaczące obciążenie środowiska naturalnego oraz zagrożenie wybuchem w procesie jego produkcji. W warunkach krajowych, rozwiązanie problemu powstawania ścieków poprzez otrzymywanie możliwie najczystszego izomeru 2,4,6-, było kilkadziesiąt lat temu − np. [47] − i jest nadal przedmiotem badań np. [48, 49]. Jak przedstawiono w tabeli 2, niesymetryczne izomery trinitrotoluenu charakteryzują się wyższą temperaturą topnienia, co też ma swój wpływ na temperaturę krystalizacji trotylu, i między innymi z tego powodu są traktowane jako zanieczyszczenie trotylu stosowanego do celów wojskowych.

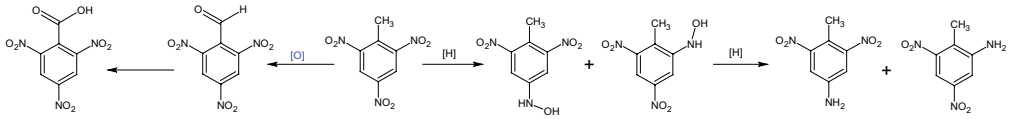
Tab. 2. Temperatura topnienia i/lub rozkładu niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu

Skrót, [CAS]	Temperatura topnienia i/lub rozkładu [°C]	Źródło
2,3,4-TNT [602-29-9]	112	[50]
	Rozkład: pocz. w 282 Rozkład: 290 ÷ 310	[26, 30] [50]
2,3,5-TNT [609-74-5]	97 97,2 97,5	[30] [50] [26]
	Rozkład: pocz. w 283 Rozkład : 333 ÷ 337	[30] [50]
2,3,6-TNT [18292-97-2]	108 111	[30] [26, 50]
	Rozkład: pocz. w 280 Rozkład: 327 ÷ 335	[30] [50]
2,4,5-TNT [610-25-3]	104	[26, 30, 50]
	Rozkład: pocz. w 262 Rozkład: 288 ÷ 293	[30] [50]
3,4,5-TNT [603-15-6]	132 137,5	[30] [26, 50]
	Rozkład: pocz. w 288 Rozkład: 305 ÷ 318	[30] [50]

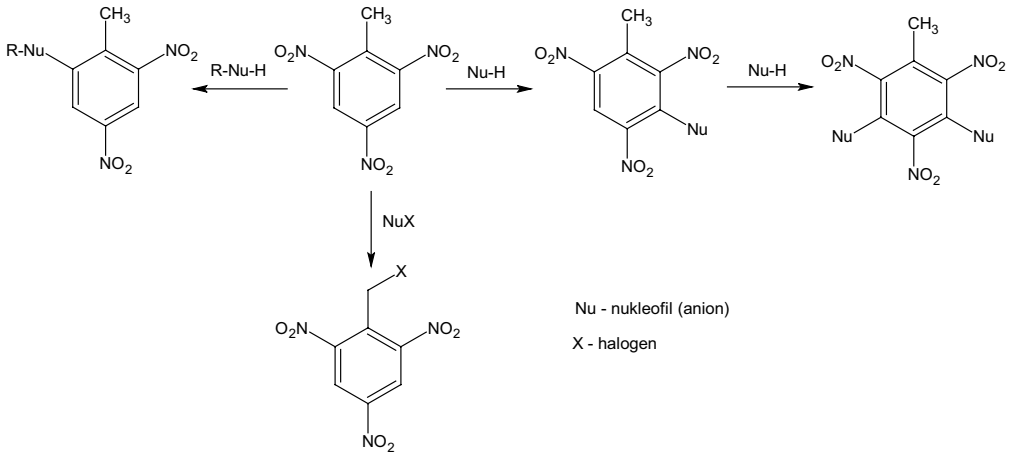
Prace nad tzw. „czerwonymi wodami" są prowadzone także za granicą, np. [51-53]. Poszukiwane są również nowe metody utylizacji niesymetrycznych trinitrotoluenów. Jedną z ostatnio zaproponowanych metod jest elektroredukcja nitropochodnych do odpowiednich amin. Poszukiwanie pochodnych o mniejszej wrażliwości na bodźce zewnętrzne niż trotyl wynika także z potrzeby minimalizacji zagrożenia wybuchem w sytuacji awaryjnej, np. 1917 – Wielka Brytania [54], 1952 − Polska [55], 1996 – Japonia [56], 1998 (w kompozycji) – USA [57]. W produkcji trotylu nie można wyeliminować tego typu zagrożenia [58].
Początkowo stosowano trotyl w postaci czystej, obecnie coraz częściej stanowi on topliwy komponent kompozycji o obniżonej wrażliwości na przypadkowe pobudzenie, które zawierają materiały o jeszcze niższej wrażliwości niż trotyl, np. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) [59-62]. Trotyl jest surowcem do otrzymywania na skalę przemysłową związków niewybuchowych. 1,3,5-trihydroksybenzen stosowany jest m. in. w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym [63, 64].
Ze względu na masową produkcję trotylu – kilka lat temu Z. Ch. „Nitro-Chem" S.A. w Bydgoszczy sprzedawały rocznie około 6000 ton trotylu [65] − jego cena jednostkowa jest relatywnie niska (np. w Polsce wynosi 20 zł/kg [66]). Szczególnie jeżeli weźmie się pod uwagę fakt, że podczas syntezy używane są stężone kwasy a temperatura procesu w ostatnim etapie przekracza 100 °C to cenę detaliczną można uznać za niewygórowaną. Dostępność niedrogiego surowca o wysokiej czystości jakim jest handlowy trotyl powoduje, że można go traktować jako substrat do otrzymywania innych materiałów wybuchowych. Obecnie przed materiałami kruszącymi stawia się coraz wyższe wymagania dotyczące odporności termicznej oraz małej wrażliwości na bodźce inicjujące. Synteza całkowicie nowego materiału wybuchowego o obniżonej wrażliwości np. NTO, czy 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu (DAAF) [67] wymaga zakupu lub syntezy prekursorów dotychczas nie używanych w syntezie materiałów wybuchowych co już na starcie generuje koszty. Tymczasem zastosowanie dostępnego na terenie zakładów produkcji specjalnej trotylu jest bardzo atrakcyjnym rozwiązaniem od lat poruszanym w polskich i zagranicznych opracowaniach.
Prezentowana praca przedstawia jedynie fragment bardzo obszernej tematyki aplikacji trotylu i nowoczesnych (małowrażliwych) materiałów otrzymywanych z trotylu, jako składników małowrażliwych niskotopliwych kruszących kompozycji wybuchowych. Dla zobrazowania jak szerokie spektrum zagadnień należałoby poruszyć, aby w pełni przedstawić perspektywy zastosowań omawianych w prezentowanej pracy związków, warto przytoczyć przykład soli azotetrazolu, które badano nie tylko pod kątem ich właściwości użytkowych [68], ale także pod kątem ich aktywności mikrobiologicznej w glebie [69]. Badania mikrobiologiczne są prowadzone nie tylko w stosunku do „nowych" materiałów wybuchowych, ale także w stosunku do znanych od wielu lat, jak heksogen, oktogen czy CL-20, czy też − trotyl [70, 71]. Kwestie pominięte w niniejszej pracy, jest ocena wpływu «zamienników» trotylu na parametry techniczne wyrobu, np. na wielkość skurczu ładunku po odlaniu, lotność par [59], możliwość modyfikacji innych składników [72], czy też zdolność do tworzenia niskotopliwych układów eutektycznych [73, 74]. W przeglądzie ograniczono informacje o związkach, które można otrzymać z wykorzystaniem 2,4,6-trinitrochlorobenzenu (chlorku pikrylu), zob. p. 3.6, chociaż tego typu materiały charakteryzują się interesującymi właściwościami, np. 2,2`,4,4`,6,6`-heksanitroazobenzen (HNAB) – zob. tabela 3. Pełny opis tego typu związków wymaga oddzielnego artykułu ze względu na liczne dane literaturowe konieczne do przeanalizowania. Badania nad otrzymywaniem materiałów wybuchowych w reakcji trotylu z chlorkiem pikrylu mają już prawie 40-to letnią historię na gruncie krajowym [75].
Analizując powyższe rozważania, wydaje się być warte podkreślenia, że bardzo intensywnie poszukiwane są małowrażliwe „zamienniki" trotylu o odmiennej budowie chemicznej, niemniej różnorodność wymagań które muszą spełnić nowe związki, sprawia, że najbardziej optymalnym rozwiązaniem jest otrzymanie związków otrzymanych w reakcjach chemicznych z trotylem, tzn. o strukturze chemicznej i wybranych właściwościach przetwórczych podobnych do trotylu, a przy tym o korzystniejszych właściwościach użytkowych. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie przeglądu możliwości otrzymywania z trotylu nowych materiałów wybuchowych o pożądanych współcześnie właściwościach lub przynajmniej nie posiadających najważniejszych jego wad.

2. Reaktywność trotylu

Reaktywność 2,4,6-trinitrotoluenu była przedmiotem wielu badań teoretycznych i eksperymentalnych [45, 76, 77] dlatego nie będzie ona w tej pracy szerzej omawiana jeżeli produktem reakcji nie jest materiał wybuchowy o potencjalnie użytecznych właściwościach. Przedstawione zostaną skrótowo tylko najważniejsze ścieżki reakcyjne. Reaktywność trotylu jest sumą możliwych reakcji w jakie mogą wejść grupy funkcyjne obecne w cząsteczce czyli grupa metylowa, grupy nitrowe w położeniach 2, 4 i 6 względem niej oraz atomy wodoru w położeniach 3 i 5. Przeprowadzenie reakcji na każdej z grup funkcyjnych trotylu prowadzi do powstania związków o wyższym potencjale reakcyjnym niż sam trotyl np. 2,4,6-trinitrobenzaldehyd (utlenianie) czy aminodinitrotolueny (redukcja) − rys. 1. Protony w pozycjach 3 i 5 pierścienia mogą ulegać podstawieniu w warunkach zastępczej substytucji nukleofilowej (VNS), rys. 2 [78]. Grupa nitrowa może ulec podstawieniu np. grupą sulfidową [79, 80]. Za pomocą zasad Broensteda można również podstawiać atomy wodoru w grupie metylowej [81]. Grupa metylowa może również reagować z aromatycznymi związkami nitrozowymi dając iminy [82].



Rys. 1. Schemat najważniejszych szlaków utleniania i redukcji trotylu



Rys. 2. Schemat najważniejszych szlaków podstawienia nukleofilowego w trotylu

3. Właściwości materiałów wybuchowych otrzymywanych z trotylu

Kluczowym warunkiem zastosowania pochodnej trotylu jako jego całkowitego lub częściowego zamiennika jest otrzymanie produktu przewyższającego swoimi walorami właściwości trotylu. W celu wskazania na ile omawiane w dalszej części pracy związki są konkurencyjne w stosunku do trotylu, oraz innych wybranych materiałów wybuchowych, zebrano w tabeli 3 opublikowane w literaturze ich podstawowe właściwości.

3.1. Analiza wybranych właściwości

W literaturze fachowej często spotyka się prace wskazujące, że właśnie opracowano nowy, rewelacyjny materiał wybuchowy. Nie zawsze jest to prawdą. Prezentowana praca ma charakter przeglądowy, zatem nie jest możliwe w jej ramach zweryfikowanie dostępnych informacji. W tym aspekcie, zaprezentowanie zróżnicowania danych zawartych w tabelach 1 i 3 ma na celu wykazanie, że należy podchodzić z rezerwą do danych podawanych

Tab. 3. Właściwości trotylu oraz związków otrzymywanych z trotylu

Wzór sumaryczny (zawartość azotu [%])	Substancja		Temperatura topnienia i/ lub rozkładu [°C]	Prędkość detonacji [km/s] (gęstość [g/cm^3])	Wrażliwość na	
	Nazwa	Skrót [nr CAS]			uderzenie [N·m]	tarcie [N]
$C_6H_6N_6O_6$ (32,6)	1,3,5-trinitrobenzen	1,3,5-TNB; TNB [99-35-4]	122 [33] 122,5 [83] 122,5 ÷ 125,5 [34] 123,1 [20]	7,3 (1,60) [84]	7,5 [9]	> 360 [9]
$C_7H_2N_3O_6$ (18,8)	2,4,6-trinitrotoluen	TNT [118-96-7]	80 [7] 80,1 [20] 80,6 [30] 80,75 [33] Rozkład : 240 [50] Rozkład : 300 [13]	6,6 (1,59) [85] 6,7±0,2 (1,60) [86] 6,870 [19] 6,881[a)] (1,654[b)]) [13] 6,900 (1,60) [7] 6,9 (1,65) [72]	15 [7, 13]	353 [13]
$C_7H_2N_4O_6$ (23,5)	cyjano-2,4,6-trinitrobenzen	PiCN [37841-25-1]	134 [87] 134 ÷ 135 [88]	-	-	-
$C_7H_3N_4O_6$ (23,4)	3-amino-2,4,6-trinitrotoluen	ATNT	138 [89]	-	-	-
$C_7H_4N_4O_8$ (20,6)	1,3,5-trinitro-2-(nitrometylo)benzen	-	114 ÷ 116 [90, 91]	-	-	-
$C_7H_7N_5O_6$ (27,2)	3,5-diamino-2,4,6-trinitrotoluen	DATNT	223 [92, 93]	-	-	-
$C_8H_7N_3O_6$ (17,4)	1,3-dimetylo-2,4,6-trinitrobenzen	TNX [632-92-8]	181,3 [20] 182 [84]	6,6 [84] 6,71 [40]	10,46 [40]	
C8H5N9O6 (39,0)	5-(2-(2,4,6-trinitrobenzylideno)hydrazynylo)-1*H*-tetrazol	TNBHT	189 [94]	7,8[a)] [94]		
$C_8H_{10}N_6O_9$ (25,1)	azo- i azoksydinitrotoluen:	TNAT	-	-	-	-
	2,2',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksytoluen	-	266 ÷ 268 [95]	-	-	-
	4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksytoluen	-	179 ÷ 180 [95]	-	-	-
$C_{12}H_4N_8O_{12}$ (24,8)	2,2`,4,4`,6,6`-heksanitroazobenzen	HNAB	220 [96]	7,25 (1,77) [96]		
$C_{13}H_6N_6O_{12}$ (19,2)	1,1'-metylenobis(2,4,6-trinitrobenzen)	HNDFM	232 [97]	-	-	-
$C_{13}H_4N_6O_{13}$ (18,6)	symetryczny heksanitrobenzofenon	-	282 [98]	-	-	-
$C_{14}H_6N_6O_{12}$ (18,7)	*E*-2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben	HNS [20062-22-0]	311,9 (rozkład) [20] 316, 318, 319 (rozkład) [37] 316 ÷ 318 [99]	7,000 (1,70) [37] 7,000 ÷ 7,100 (1,74) [99] 7,08 (1,69) [100] 7,241[a)] (1,745[b)]) [13]	5 [99]	240 [99]
$C_{15}H_8N_{10}O_{10}$ (28,7)	4,6-dinitro-N-(2,4,6-trinitrobenzylideno)-1*H*-indazolo-1-karbohydrazonamid	DNTN	184 [94]	8,2[a)] [94]	-	-
$C_{16}H_8N_{14}O_{12}$ (33,3)	3,6-bis(2-(2,4,6-trinitrobenzylideno)hydrazynylo)-1,2,4,5-tetrazyna	BTNHT	229 [94]	8,2[a)] [94]	-	-

a) wartość obliczona; b) całkowita gęstość maksymalna (ang. *total maximum density*, TMD)

w literaturze w odniesieniu do nowych związków. Innymi słowy, po jakimś czasie od publikacji może się okazać, że wyniki prezentowane przez jeden ośrodek badawczy nie zostały potwierdzone przez inne ośrodki, lub też zaprezentowano mniej korzystne wyniki z innego typu badań. Z drugiej strony, w obszarze nowych materiałów wybuchowych zwykle przez dłuższy czas od opublikowania pierwszej wzmianki obserwuje się niewielką liczbę kolejnych publikacji na temat danego materiału – im dany materiał jest bardziej obiecujący tym ten okres jest dłuższy.

Można spodziewać się zróżnicowania wyników w przypadku wrażliwości na bodźce mechaniczne, prędkości detonacji, gęstości oraz temperatury rozkładu. W tych przypadkach na wynik mają wpływ także czynniki niemożliwe do poddania procesom standaryzacji w skali globalnej, jak obecność i charakter zanieczyszczeń (okluzji rozpuszczalnika), skład granulometryczny i morfologia kryształów stanowiących badaną próbkę materiału, czy specyficzne uwarunkowania aparatury pomiarowej. Można spodziewać się także tzw. „chwytów reklamowych", jak w przypadku (niezobowiązującej) informacji zamieszczonej na stronie EURENCO [42], że firma ta oferuje CL-20 o prędkości detonacji 10000 m/s. Inaczej ma się sprawa z temperaturą topnienia, która jest ściśle zdefiniowaną właściwością fizyczną związku chemicznego. Obniżenie temperatury topnienia ma także określony sens fizyczny tzn. wskazuje na zanieczyszczenie próbki, a nawet, że możemy mieć do czynienia z innym związkiem niż się spodziewamy. Zróżnicowanie wyników oznaczenia temperatury topnienia poniżej 10 °C, podanych w tabelach 1 i 2:

– NTO: (266 ÷ 275) °C, tj. 9 °C,
– HNS: (312 (rozkład) ÷ 319) °C, tj. 7 °C,
– TNAZ: (99 ÷ 104) °C, tj. 5 °C,
– RDX: (203 ÷ 206) °C, tj. 3 °C,

można uznać za dopuszczalną sytuację, spowodowaną wyżej wymienionymi czynnikami przypadkowymi. Większe różnice przedstawione w tabeli 1:

– HMX: (246 ÷ 286) °C, tj. 40 °C,
– TATB: (321 ÷ 350) °C, tj. 29 °C,
– CL-20: (220 (rozkład) ÷ 247) °C, tj. 27 °C,

wskazują, że w ocenie wyników opisujących właściwości nowych materiałów wybuchowych należy zachować dystans, szczególnie jeżeli dysponujemy ograniczoną liczbą danych. Innymi słowy, w ocenie użyteczności nowych materiałów wybuchowych konieczne jest jednoczesne analizowanie kilku ich właściwości. Konieczność kompleksowej oceny właściwości najlepiej ilustrują dane literaturowe dotyczące HMX i RDX, przedstawione w tabeli 4.

Tab. 4. Temperatura topnienia mieszaniny oktogenu z heksogenem [101]

Zawartość heksogenu w oktogenie [%]	Przedział temperatury topnienia [°C]
0	279,5 ÷ 280
20	264 ÷ 270
30	222,5 ÷ 260,5
40	188,5 ÷ 239,5
60	187,5 ÷ 198,5
70	187 ÷ 193,5
80	189 ÷ 196,5
90	188,5 ÷ 198,5
96	196 ÷ 203
99	200,8 ÷ 204
100	203,3 ÷ 205

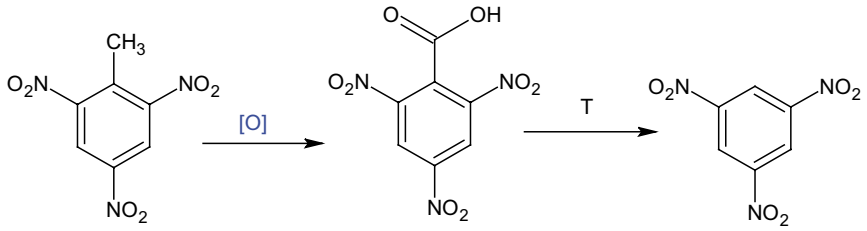
Wyniki oznaczenia temperatury topnienia HMX powinny być zawsze "sprzężone" z danymi o zawartości RDX, gdyż np. 30% RDX w "próbce HMX" może spowodować oznaczenie jej temperatury topnienia o (20 ÷ 58) °C niższej niż próbki HMX wolnej od RDX. Analogicznie, oznaczenie zawartości HMX w próbce RDX powinno

zostać dokonane w związku z oznaczeniem temperatury topnienia próbki RDX. Zawartość 4% HMX powoduje obniżenie temperatury topnienia "próbki RDX" o (2 ÷ 9) °C (tabela 4).

4. Synteza materiałów wybuchowych z trotylu

4.1. 1,3,5-Trinitrobenzen

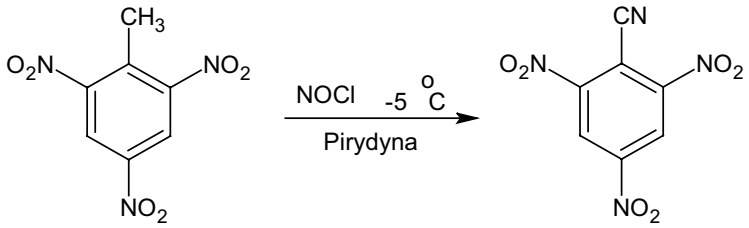
Najstarszym materiałem wybuchowym otrzymanym z trotylu jest symetryczny trinitrobenzen (TNB) opisany w roku 1883 przez Clausa i Beckera [102]. Od tamtego czasu opisano bardzo wiele metod otrzymywania TNB z trotylu ale wszystkie metody są oparte o utlenienie grupy metylowej do karboksylowej a następnie termiczną dekarboksylację zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 3. Inną metodą otrzymywania TNB jest stopniowe nitrowanie benzenu, jednak ze względu konieczność stosowania coraz ostrzejszych warunków do wprowadzenia kolejnej grupy nitrowej i niską cenę trotylu ta ścieżka praktycznie nie jest wykorzystywana. Opisano bardzo wiele związków używanych do utleniania i dekarboksylacji kwasu trinitrobenzoesowego np. ozon [103], KOH [104], NaOH [105], H_2SO_4 [106], $NaClO_3$ [107]. Trinitrobenzen charakteryzuje się parametrami detonacyjnymi nieznacznie wyższymi od trotylu (tabela 3). Temperatura topnienia TNB (tabela 3) jest zbyt wysoka do wytwarzania ładunków odlewanych na bazie TNB.



Rys. 3. Schemat otrzymywania 1,3,5-trinitro-benzenu z trotylu

4.2. Cyjano-2,4,6-trinitrobenzen

Cyjano-2,4,6-trinitrobenzen (2,4,6-trinitrobenzonitryl) można otrzymać wieloma metodami ale jedną pierwszych było wykorzystanie właśnie trotylu [88] rys. 4. Związek ten dotychczas nie był rozpatrywany jako materiał wybuchowy mimo, że charakteryzuje się korzystniejszym bilansem tlenowym niż trotyl. Jednym z powodów obecnego niewielkiego zainteresowania trinitrobenzonitrylem jest podatność hydrolityczna grupy nitrylowej.

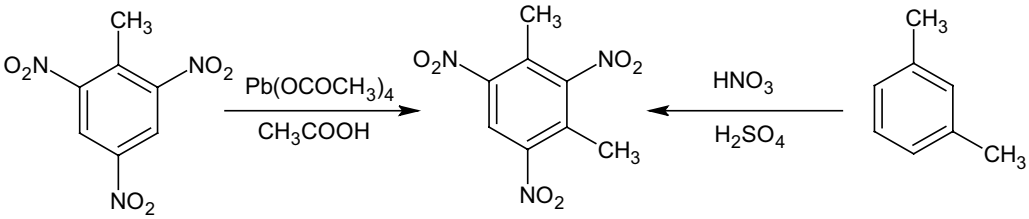


Rys. 4. Schemat syntezy 2,4,6-trinitrobenzonitrylu

4.3. 1,3-Dimetylo-2,4,6-trinitrobenzen

1,3-Dimetylo-2,4,6-trinitrobenzen (trinitroksylen, TNX) został po raz pierwszy otrzymany w roku 1868 [108], ale wtedy nie zwrócono uwagi na jego właściwości wybuchowe. Fieser i współpracownicy wykazali, że trinitroksylen można otrzymać w wyniku metylowania trotylu [109] − rys. 5. Wraz z rozwojem przemysłu naftowego związek ten zaczęto otrzymywać w wyniku bezpośredniego nitrowania ksylenu. Obecność dwóch grup metylowych w pierścieniu powoduje, że nitrowanie ksylenu przebiega w łagodniejszych warunkach niż

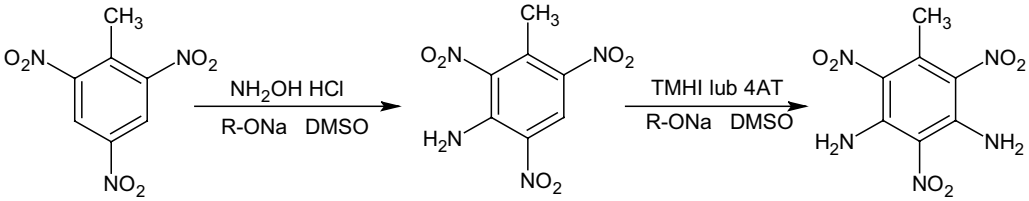
w przypadku toluenu. Trinitroksylen charakteryzuje się niższą toksycznością wobec organizmów żywych niż trotyl [84]. Przez długi czas był on używany jako zamiennik trotylu w ładunkach o dużym wagomiarze. Ma on nieco niższe parametry detonacyjne i wyższą temperaturę topnienia od trotylu (tabela 3).



Rys. 5. Schemat syntezy trinitroksylenu z trotylu lub z m-ksylenu

4.4. Amino-2,4,6-trinitrotolueny

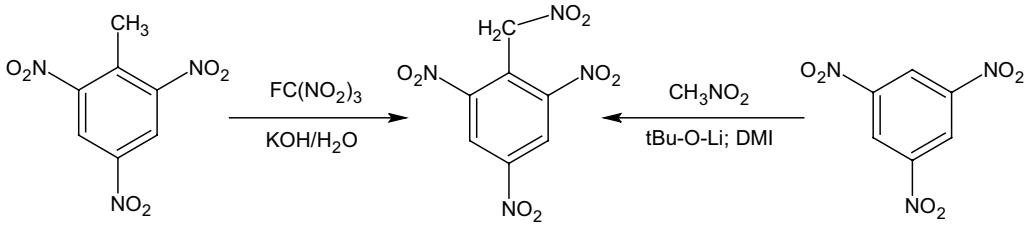
Możliwość bezpośredniego wprowadzania grup aminowych do związków nitroaromatycznych pojawiła się wraz z opracowaniem reakcji zastępczego podstawienia nukleofilowego (VNS) przez Mąkoszę i Winiarskiego [110]. Amino-nitrotolueny były otrzymywane wcześniej [89] [111, 112], ale niemożliwe było bezpośrednie wykorzystanie trotylu. Za pomocą chlorowodorku hydroksyloaminy można wprowadzić do trotylu jedną grupę aminową otrzymując 3-amino-2,4,6-trinitrotoluen (ATNT) [89]. Stosując jodek trimetylohydrazoniowy lub 4-amino-1,2,4-triazol można z ATNT lub bezpośrednio z trotylu otrzymać 3,5-diamino-2,4,6-trinitrotoluen (DATNT) (rys. 6) [92, 93]. ATNT i DATNT charakteryzują się niższą wrażliwością na uderzenie od trotylu [113, 114], temperatury topnienia obu substancji podano w tabeli 3.



Rys. 6. Schemat reakcji aminowania trotylu w warunkach zastępczego podstawienia nukleofilowego (VNS)

4.5. 1,3,5-Trinitro-2-(nitrometylo)benzen

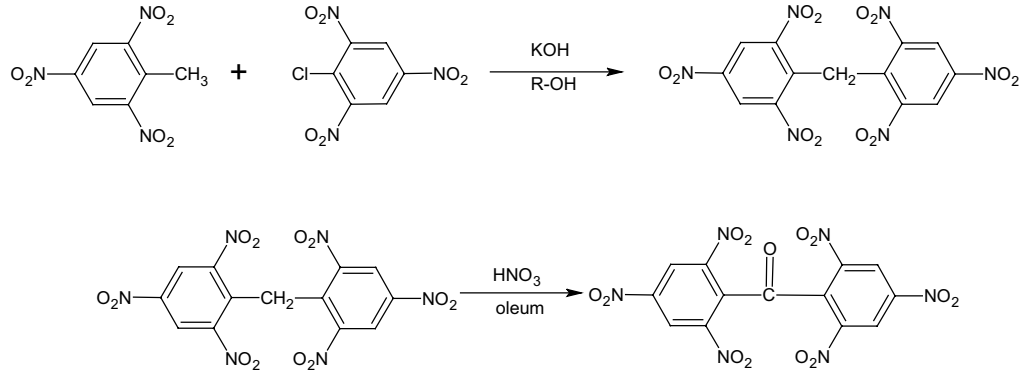
1,3,5-Trinitro-2-(nitrometylo)benzen został po raz pierwszy opisany w 1964 r. [115], jako zanieczyszczenie w trotylu, lecz pierwsza praca traktująca o tym związku pojawiła się w roku 1971 [116]. Związek ten ma stosunkowo niską temperaturę topnienia (tabela 3), lecz obecność podstawnika akceptorowego przy węglu metylowym powoduje zwiększoną reaktywność wodorów metylenowych w stosunku np. do trotylu. Trinitro-nitrometylo-benzen można też otrzymać w wyniku reakcji pomiędzy trinitrobenzenem i nitrometanem lub reakcji trotylu z trinitrofluorometenem [117] (rys. 7). Związek mógłby znaleźć zastosowania w formie soli w postaci czystej jako składnik kompozycji np. w główkach zapalczych. Dotychczas nie opublikowano wyników badań parametrów detonacyjnych związku.



Rys. 7. Synteza 1,3,5-trinitro-2-(nitrometylo)benzenu

4.6. 1,1'-Metylenobis(2,4,6-trinitrobenzen)

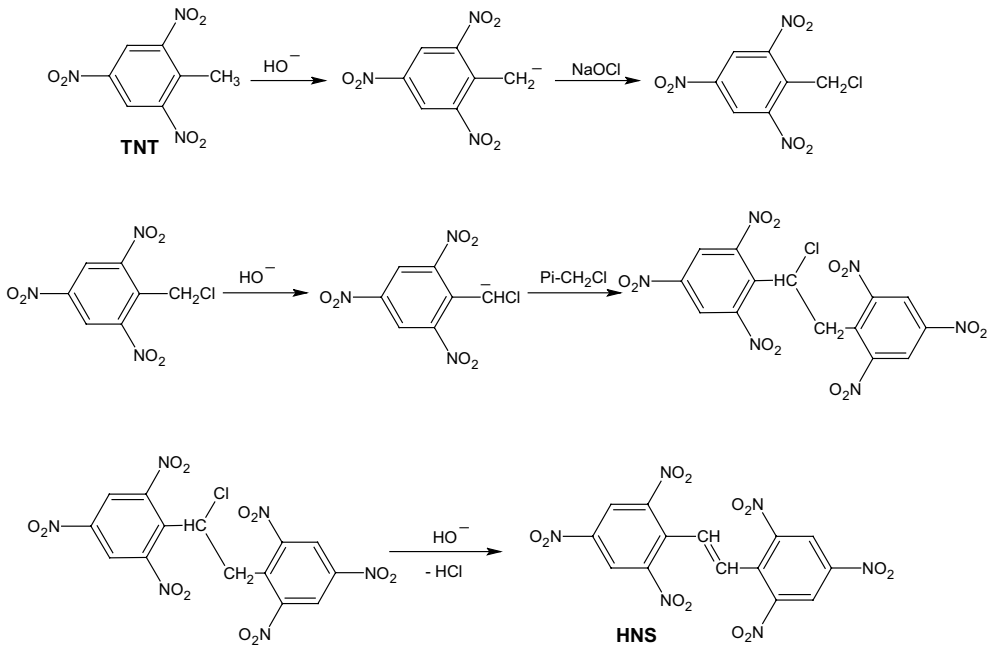
Synteza 1,1'-metylenobis(2,4,6-trinitrobenzenu) (rys. 8) została opatentowana a następnie opublikowana przez zespół Shippa [97, 98], czyli ten sam który w 1964 r. otrzymał heksanitrostilben. Heksanitrodifenylometan (HNDFM) można za pomocą aktywnych utleniaczy przeprowadzić w symetryczny heksanitrobenzofenon, który ma jeszcze wyższą temperaturę topnienia (tabela 3) i korzystniejszy bilans tlenowy. Otrzymywanie HNDFM jest przedmiotem krajowego patentu z roku 1981 [75]. Mimo, że związek jest perspektywiczny to nie znaleziono w literaturze nawet obliczonych parametrów detonacyjnych związku.



Rys. 8. Schemat syntezy metylenobis(2,4,6-trinitrobenzenu) i heksanitrobenzofenonu

4.7. E-2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben

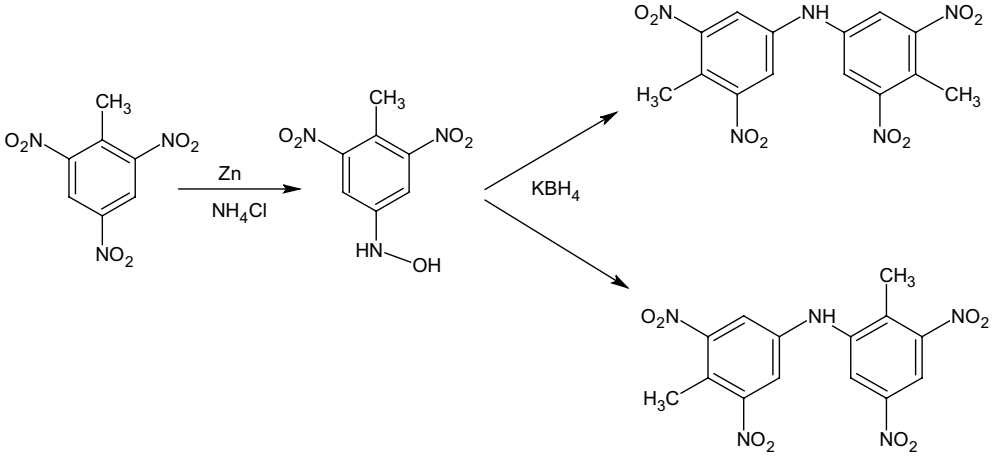
Jednym z najważniejszych materiałów wybuchowych otrzymywanych bezpośrednio z trotylu jest E-2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben (HNS). Związek ten został po raz pierwszy otrzymany w 1964 r. [118], a schemat jego syntezy przedstawiono na rys. 9. Heksanitrostilben topi się z rozkładem i przy wrażliwości na bodźce mechaniczne niższej od trotylu wykazuje parametry detonacyjne do niego zbliżone (tabela 3). Ciśnienie detonacji przy gęstości 1,69 g/cm^3 wynosi 20,5 GPa [100]. Wysoka temperatura topnienia HNS (tabela 3) powoduje, że w pewnych zastosowaniach może on być traktowany jako termoodporny materiał wybuchowy. Znany jest też efekt zmniejszenia skurczu i eliminowania tendencji do tworzenia się kawern w trotylowych formach odlewanych kiedy do trotylu lub form użytkowych na jego bazie dodane zostanie około 0,5-1,0% HNS [119].



Rys. 9. Schemat syntezy heksanitrostilbenu z trotylu (Pi− = 2,4,6-trinitrofenyl)

4.8. Nitro-metylo-difenyloaminy

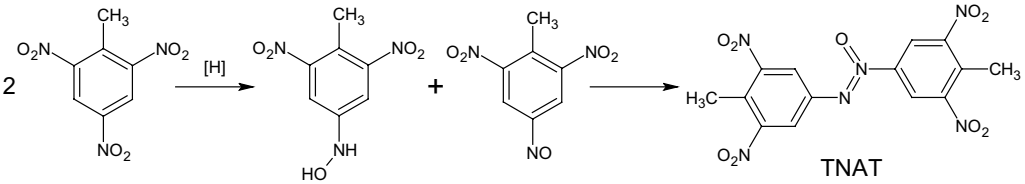
Mimo, że symetryczna heksanitrodifenyloamina (heksyl) jest znana od roku 1874 [120] to w wyniku redukcji trotylu podstawione nitrodifenyloaminy zostały opisane po raz pierwszy dopiero w roku 2008 [121] − rys. 10. Autorzy cytowanej pracy badali aktywność mikrobiologiczną enzymów szczepów bakterii *Pseudomonas putida* w obecności trotylu i parametry wybuchowe opisanych związków nie leżały w kręgu ich zainteresowań. Nie ma wątpliwości, że zidentyfikowane związki są materiałami wybuchowymi lecz obecność ruchliwego wodoru na mostkowym azocie pozwala przypuszczać, że będą one wykazywać relatywnie wysoką reaktywność w kierunku tworzenia soli i katalizowania korozji metali. Ten sam efekt doprowadził do praktycznego wyeliminowania heksylu z zastosowań militarnych oraz cywilnych.



Rys. 10. Schemat syntezy nitrodifenyloamin w wyniku redukcji trotylu

4.9. Tetranitro-2,2'-azoksytoluen

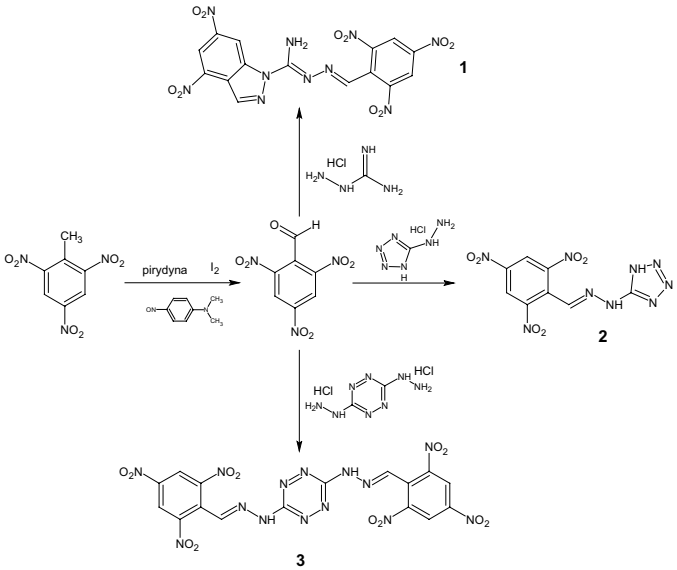
Otrzymywanie azo- i azoksydinitrotoluenu (TNAT) opisał po raz pierwszy Brand i Eisenmenger w roku 1913 [122]. Na temat syntezy związków z tej grupy ukazało się wiele prac, lecz większość z nich dotyczy przemian trotylu w środowisku nierzadko w obecności enzymów i mikroorganizmów [123-125]. Schemat syntezy TNAT przedstawiono na rys. 11, lecz znane są również pochodne, w których mostek azoksowy powstaje z połączenia grup nitrowych w położeniach 2-2 i 2-4. Temperatury topnienia 2,2',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksytoluenu i 4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksytoluenu podano w tabeli 3. Mimo, że substrat (trotyl) i reakcja tworzenia związków azo- i azoksowych z substratów nitroaromatycznych jest znana już ponad 100 lat to dotychczas nie opublikowano nawet teoretycznych parametrów detonacyjnych omawianego związku.



Rys. 11. Schemat syntezy azoksydinitrotoluenu

4.10. Pochodne 2,4,6-trinitrobenzylidenoaminy

Aldehyd 2,4,6-trinitrobenzoesowy został po raz pierwszy otrzymany w 1901 r. przez Sachsa i Everdinga [126] lecz do syntezy związków energetycznych został wykorzystany dopiero w roku 2014 [94]. Wu i współpracownicy otrzymali szereg związków energetycznych o wysokiej zawartości azotu, z których najważniejsze to: 4,6-dinitro-N-(2,4,6-trinitrobenzylideno)-1H-indazolo-1-karbohydrazonamid (DNTN), 5-(2-(2,4,6-trinitrobenzylideno)hydrazynylo)-1H-tetrazol (TNBHT), i 3,6-bis(2-(2,4,6-trinitrobenzylideno)hydrazynylo)-1,2,4,5-tetrazyna (BTNHT) − rys. 12, odpowiednio ***1***, ***2***, ***3***. Otrzymane związki są stabilnymi fizycznie i chemicznie ciałami stałymi o temperaturze topnienia rzędu 200 °C a prędkości detonacji rzędu 8 km/s (tabela 3). Wrażliwość związków na tarcie zmienia się w przedziale (288 ÷ 360) N, więc można nimi bezpiecznie operować podczas typowych operacji analitycznych.



Rys. 12. Schemat syntezy wybranych związków otrzymywanych w wyniku kondensacji 2,4,6-trinitrobenzaldehydu z aminami

5. Wnioski

W wyniku przeglądu literatury wyszczególniono 10 grup lub związków chemicznych, które można otrzymać stosując jako substrat do syntezy komercyjny 2,4,6-trinitrotoluen. Wśród tych 10 grup lub związków chemicznych można wyszczególnić następujące klasy biorąc za kryterium możliwość ich zastosowania:

- Klasa 1. Materiały wybuchowe już stosowane, np. HNS.
- Klasa 2. Związki znane od dziesiątek lat ale ich stosowanie jest ograniczone np. ze względu na specyficzną reaktywność, lub brak wyraźnego zapotrzebowania np. 3,5-trinitro-2-(nitrometylo)benzen, 3,5-diamino-2,4,6-trinitrotoluen.
- Klasa 3. Związki które powinny mieć właściwości wybuchowe ale brak na ten temat danych literaturowych np. 4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksytoluen.

Analizując właściwości związków będących przedmiotem przeglądu można stwierdzić, że część wyszczególnionych klas związków będzie się dynamicznie rozwijać. Np. w wyniku reakcji aldehydu trinitrobenzoesowego z odpowiednimi aminami można otrzymać setki związków wysokoazotowych. Reaktywność protonów metylenowych w 1,3,5-trinitro-2-(nitrometylo)benzenie pozwala na przyłączanie do jego grupy metylowej bardzo wielu energetycznych podstawników. Niska cena jednostkowa trotylu powoduje, że jest on wciąż intensywnie badanym substratem do otrzymywania wielu związków energetycznych o czym świadczą ciągle pojawiające się publikacje.

Intensywny rozwój chemii organicznej obserwowany nieprzerwanie do kilkudziesięciu lat powoduje, że w najbliższej przyszłości na pewno zostaną otrzymane kolejne nowe związki otrzymywane bezpośrednio lub pośrednio z trotylu. Duże zainteresowanie jakim cieszą się obecnie związki wysokoazotowe jest i będzie asumptem do prac nad otrzymywaniem związków heterocyklicznych na bazie szkieletu cząsteczki trotylu.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków MNiSW w ramach projektu WTC WAT PBS 23-851 w latach 2014-2016. Autorzy pragną podziękować prof. W. Trzcińskiemu i prof. A. Marandzie za cenne wskazówki i owocne dyskusje.

Literatura

[1] Wilbrand J.. 1863. „Notiz Ueber Trinitrotoluol". *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 128 (2) : 178-179.

[2] „*Chemical compounds".* 2006. (Schlager Neil, Weisblatt Jayne, Newton E. David, Montney B. Charles, Edts.) London : Thomson Gale ISBN 1414401507.

[3] Brown I. George, 2001. „*Historia materiałów wybuchowych. Od czarnego prochu do bomby termojądrowej".* (Z angielskiego przełożył Trębiński Radosław), Warszawa : Książka i Wiedza ISBN 83-05-13155-6.

[4] Woulfe Peter. 1771. „Experiments to Shew the Nature of Aurum Mosaicum". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 61 : 114-130.

[5] *Energetic Materials: Thermophysical Properties, Predictions, and Experimental Measurements.* 2010. (Boddu Veera, Redner Paul, Edts.) CRC Press ISBN 13: 978-1-4398-3514-2.

[6] Matys Zygmunt, Ziółko Mieczysław, Glanowska Ewa. 199. *Termostabilne materiały wybuchowe.* Proc. 2nd Sem. "New Trends in Research of Energetic Materials", 21-31 Czechy.

[7] Orzechowski Andrzej, Powała Dorota, Maranda Andrzej. 2010. „Perspektywy zastosowania nowych materiałów małowrażliwych typu PBX zawierających NTO w pobudzaczach". *Prace Naukowe GIG „Górnictwo i Środowisko"* 4 (2) : 147-152.

[8] Vagenknecht Jiri, Jalovy Zdenek. 1999. *TEX: perspektivni trhavina pro LOVA.* Proc. 2nd Sem. "New Trends in Research of Energetic Materials" 188-193 Czechy.

[9] Badgujar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., Mahulikar P.P.. 2008. „Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview". *J. Hazard. Mater.* 151 (2-3) : 289-305.

[10] „*Safety Data Sheet. NTO".* Chemring Nobel AS. 2013.

[11] „*NTO and Compositions. Low Sensitivity High Explosive”*. Materiały reklamowe Eurenco. 2013. www.eurenco.com [strona dostępna 12.2015]

[12] Mukundan T., Purandare GN., Nair J.K., Pansare S.M., Sinha R.K., Singh Haridwar. 2002. „Explosive Nitrotriazolone Formulates”. *Def. Sci. J.* 52 (2) : 127-133.

[13] *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization.* 2005. (Teipel Ulrich Ed.) Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., ISBN 3-527-30240-9.

[14] Wu Jin-Ting, Zhang Jian-Guo, Li Tong, Li Zhi-Min, Zhang Tong-Lai. 2015. „A novel cocrystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties”. *RSC Adv.* (5) : 28354-28359.

[15] Underwood J. Christie, Wall Craig, Provatas Arthur, Wallace Lynne. 2012. „New high nitrogen compounds azoxytriazolone (AZTO) and azotriazolone (azoTO) as insensitive energetic materials”. *New J. Chem.* (36) : 2613-2617.

[16] Bergman Helena, Pettersson Anna, Östmark Henric, Stenmark Helen, Bergvall-Laitala Carina. 2009. *FOX-7, an IM Ingredient Candidate – Where Are We Today?* Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium.

[17] Janzon Bo, Bergman Helena, Eldsäter Carina, Latypov V. Nikolaj, Östmark Henric. 2002. “FOX-7-A novel, high performance, low sensitivity high explosive”. Proc. FINNEX2002 144-151, Finland ISBN 951-25-1372-2.

[18] Lochert J. Ian. 2001. „FOX-7 – A New Insensitive Explosive”. DSTO-TR-1238.

[19] Jalový Zdenek, Mareček Pavel, Dudek Kamil, Weidlich Tomáš. 2001. *Synthesis and Properties of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene.* Proc. 4th Sem. “New Trends in Research of Energetic Materials” 151-161 Czechy.

[20] Zeman Svatopluk, Krupka Miroslav. 2001. *Some Predictions of the Heats of Fusion, Heats of Sublimation, and Lattice Energies of Energetic Materials.* Proc. 4th Sem. “New Trends in Research of Energetic Materials” 393-401 Czechy.

[21] Gregory T. Long, Charles A. Wight. 2002. „Thermal Decomposition of a Melt-Castable High Explosive: Isoconversional Analysis of TNAZ”. *J. Phys. Chem. B* 106 : 2791-2795.

[22] Dudek Kamil, Mareček Pavel, Jalový Zdenek. 2001. *Synthesis and some Properties of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ).* Proc. 4th Sem. “New Trends in Research of Energetic Materials”) 75-80 Czechy.

[23] Jadhav H.S., Dhavale D.D., Talawar M.B., Asthana S.N., Krishnamurthy V.N.. 2003 . *1-(3’,5’-Dinitrophenyl),-3,3-Dinitroazetidine: A New Energetic Materials.* Proc. 6th Sem. “New Trends in Research of Energetic Materials” 153-159 Czechy.

[24] Brady E. Joseph, Smith L. James, Hart E. Casuarina, Oxley Jimmie. 2012. „Estimating Ambient Vapor Pressures of Low Volatility Explosives by Rising-Temperature Thermogravimetry”. *Propellants Explos. Pyrotech.* 37 (2) : 215–222.

[25] Klapötke M Thomas, Stierstorfer Jörg. 2010. *Potential Replacements of RDX with Low Sensitivities.* Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium.

[26] Urbański Jerzy. 1992. *Chemia i technologia materiałów wybuchowych.* Skrypty 14, Radom : Wyższa Szkoła Inżynierska.

[27] Orzechowski Andrzej, Powała Dorota, Maranda Andrzej, Nowaczewski Jerzy, Pawłowski Wojciech. 2004. *Development of Thermal Stable Explosives.* Proc. Intl Conf. „Blasting Techniques 2004” 21–30 Słowacja ISBN 80-968748-2-9.

[28] Gorzynski C.S., Maycock J.N., *Explosives and pyrotechnic propellants for use in long term deep space missions.* http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19740005551_1974005551.pdf [strona dostępna 12.2015]

[29] McGuire R.R., Tarver C.M..1981. *Chemical-Decomposition Models for the Thermal Explosion Confined HMX, TATB, RDX, and TNT Explosives.* 7th Symposium (Intl.) on Detonation.

[30] Meyer Rudolf, Köhler Josef, Homburg Axel. 2007. „*Explosives*”. Wyd. 6, Weinheim : Wiley-VCH ISBN 978-3-527-31656-4.

[31] Fordham Stanley. 1980. *High Explosives and Propellants. Second Edition.* Pergamon Press Ltd. ISBN 0-08-023833-5.

[32] Bebie J.. 1943. *Manual of explosives. Military pyrotechnics and chemical warfare agents.* New York.
[33] Rosenblatt H. David. 1996. *Unexploded Ordnance Issues at Aberdeen Proving Ground: Background Information*. Argonne National Laboratory, Report ANL/EAD/TM-58.
[34] *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*. (Williams A. Marc, Reddy Gunda, Quinn J. Michael Jr., Johnson S. Mark, Edts.) 2015 Elsevier ISBN 978-0-12-800020-5.
[35] „*RDX".* Materiały reklamowe Eurenco. http://www.eurenco.com [strona dostępna 12.2015]
[36] Korzun Mikołaj. 1986. *1000 słów o materiałach wybuchowych i wybuchu.* Warszawa : Wyd. MON.
[37] Singh Balwant, Malhorta R.K.. 1983. „Hexanitrostilbene and Its Properties". *Def. Sci. J.* 33 (2) : 165-176.
[38] „*HMX".* Materiały reklamowe Eurenco. http://www.eurenco.com [strona dostępna 12.2015]
[39] Elbeih Ahmed, Zeman Svatopluk, Jungova Marcela, Akstein Zbynek. 2012. „Effect of Different Polymeric Matrices on the Sensitivity and Performance of Interesting Cyclic Nitramines". *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 9 (2) : 131-138.
[40] Zeman Svatopluk „A study of chemical micro-mechanisms of initiations of organic polynitro compounds". In *Energetic Materials: Part 2. Detonation, Combustion*. (Politzer A. Peter, Murray S. Jane, Edts.) Theoretical and Computational Chemistry (13) Elsevier 2013, ISBN 0 444 51519 4.
[41] Boddu M. Veera, Viswanath S. Dabir, Ghosh K. Tushar, Damavarapu R.. 2010. „2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—A review". *J. Hazard. Mater.* 181 (1-3) : 1-8.
[42] „*CL-20".* Materiały reklamowe Eurenco. http://www.eurenco.com [strona dostępna 12.2015]
[43] Szczygielska Joanna, Chlebna Sandra, Makismowski Paweł, Skupiński Wincenty. 2011. „Friction Sensitivity of the ε-CL-20 Crystals Obtained in Precipitation Process". *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 8 (2) : 117-130.
[44] Mabey William, Tse S. Doris, Baraze Adina, Mill Theodore. 1983. „Photolysis of nitroaromatics in aquatic systems. I. 2,4,6-trinitrotoluene". *Chemosphere* 12 (1) : 3-16.
[45] Latendresse A. Christopher, Fernandes C. Syrena, Sangmin You, Euler B. William. 2013. „Speciation of the Products of and Establishing the Role of Water in the Reaction of TNT with Hydroxide and Amines: Structure, Kinetics, and Computational Results". *J. Phys. Chem. A* 117 (44) : 11167-11182.
[46] Baker L. Ernest, Di Stasio Anthony. 2014. „Insensitive Munitions Technology Development". *Problemy Mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa* 5, 4 (18) : 7-20.
[47] Urbański Tadeusz, Hackel Juliusz, Mortka Stanisław, Szyc-Lewańska Kazimiera, Ślebodziński Tadeusz, Witek Wiesław. 1959. „O możliwości udoskonalenia produkcji trotylu". *Przemysł Chemiczny* (38) : 551-554.
[48] Ziółko Mieczysław, Matys Zygmunt, Glanowska Ewa, Chlebowski Wacław, Malatyński Andrzej. 1993. *„Sposób wytwarzania czystego trotylu".* Patent PL 171918 B1 (zgłoszony 1992).
[49] Matys Zygmunt, Powała Dorota, Orzechowski Andrzej, Sałaciński Tomasz, Maranda Andrzej. 2014. *„Methods of obtaining of high purity TNT".* 17th Sem. „New Trends in Research of Energetic Materials" 857-864, Czechy.
[50] Bensiali Esma. 2014. *Analyse informatique de spectres de masse: application à la recherche de traces de molécules d'explosifs dans des traces digitales*. (po francusku) Université de Liège. www.student.montefiore.ulg.ac.be/~092597/rapport.pdf [strona dostępna 12.2015]
[51] Hu Pan, Zhang Yihe, Lv Fengzhu, Wang Xinke, Wei Fangfang, Meng Xianghai, Jiang Shaobin. 2014. „Organic Pollution Removal from TNT Red Water Using Cu-Impregnated Active Coke". *Water Air Soil Pollut.* 225 : 1936-1946.
[52] Chusova Olga, Nõlvak Hiie, Odlare Monica, Truu Jak, Truu Marika, Oopkaup Kristjan, Nehrenheim Emma. 2015. „Biotransformation of pink water TNT on the surface of a low-cost adsorbent pine bark". *Biodegradation* 26 (5) : 375-386.
[53] Chusova Olga. 2015. *„Remediation of TNT-contaminated water by using industrial low-cost residue pine bark".* Sweden : Mälardalen University Press Dissertations (183) ISBN 978-91-7485-226-4.
[54] *„History of London. WW1 - 1917 Silvertown Explosion".* http://www.history.co.uk/study-topics/history-of-london/ww1-1917-silvertown-explosion html [strona dostępna 12.2015]
[55] Jasiński Maciej. 2012. „*Wielka eksplozja trotylu wstrząsnęła całym miastem".* Gazeta Wyborcza. http://

bydgoszcz.wyborcza.pl/kapusciska/56,112595,12881250,Wielka_eksplozja_trotylu_wstrzasnela_calym_miastem.html [strona dostępna 12.2015]

[56] *„Explosion due to an incompatible reaction in a nitration workroom for TNT”.* November 19, 1996, Japan. http://www.sozogaku.com/fkd/en/cfen/CC1200041.html [strona dostępna 12.2015]

[57] *„Investigation Report. Explosives Manufacturing Incident”.* U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board. Report 98-001-I-NV. www.csb.gov/assets/1/19/final_sierra.pdf [strona dostępna 12.2015]

[58] Kozak D. Georgii, Raikova M. Vlada. 2010. „Hazard of Runaway of Nitration Processes in Nitrocompounds Production”. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 7 (1) : 21-32.

[59] Ravi Pasupala, Badgujar M. Dilip, Gore M. Girish, Tewari P. Surya, Sikder K. Arun. 2011. „Review on Melt Cast Explosives”. *Propellants, Explos. Pyrotech.* 36 (5) : 393-403.

[60] Trzciński A. Waldemar, Cudziło Stanisław, Dyjak Sławomir, Nita Marcin. 2013. „A Comparison of the Sensitivity and Performance Characteristics of Melt-pour Explosives with TNT and DNAN Binder”. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 11 (3) : 443-454.

[61] Trzciński A. Waldemar, Szymańczyk Leszek. 2005. „Detonation Properties of Low-Sensitivity NTO-Based Explosives”. *J. Energ. Mater.* 23 (3) : 151-168.

[62] Lasota Joanna. 2013. „3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) as a component of low sesnitive explosive vompositions”. *Copernican Letters* (4) : 75-79.

[63] Mitchell R. Alexander, Hsu C. Peter, Coburn D. Michael, Schmidt D. Robert, Pagoria F. Philip, Lee S. Gregory. 2005. „*Chemical Conversion of Energetic Materials to Higher Value Products”.* 2nd International Symposium on Energetic Materials and Their Applications ISEM 2005, Japan, LANL Report UCRL-CONF-211787.

[64] Mitchell R. Alexander, Coburn D. Michael, Schmidt D. Robert, Pagoria F. Philip, Lee S. Gregory. 2002. *„Conversion of Surplus Energetic Materials to Higher Value Products. A New Production of TATB”.* 6th Conference on Life Cycles of Energetic Materials, Westminster, Colorado, LANL Report UCRL-JC-147642.

[65] Walenczykowska Hanna. 2013. „Trotyl czysty jak łza”. *Nowości. Dziennik Toruński,* http://nowosci.com.pl/195943,Trotyl-czysty-jak-lza.html [strona dostępna 12.2015]

[66] www.nitrochem.com.pl [strona dostępna 12.2015]

[67] Szala Mateusz, Kruzel Angelika, Szymańczyk Leszek. 2012. *„Otrzymywanie i badanie właściwości 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu (DAAF)”. Materiały Wysokoenergetyczne* 4 : 27-35.

[68] Szala Mateusz, Szymańczyk Leszek. 2011. „Wysokoenergetyczne sole azotetrazolu - otrzymywanie i właściwości”. *Biul. WAT* LX (3) : 97-106.

[69] Szala Mateusz, Borkowski Andrzej. 2012. „Wpływ wybranych wysokoenergetycznych soli azotetrazolu na aktywność mikrobiologiczną w glebie.” *Biul. WAT* LXI (4) : 307-324.

[70] „*Biological Remediation of Explosive Residues”.* 2014. (Shree Nath Singh Edt.) Switzerland : Springer International Publishing ISBN 978-3-319-01082-3.

[71] Becker M. Naomi. 1995. „*Fate of selected high explosives in the environment: A literature review”.* LANL Report LA-UR-95-1018.

[72] Cudziło Stanisław, Trzciński A. Waldemar. 2014. „Topliwe kruszące materiały wybuchowe”. *Biul. WAT* LXIII (4) : 71-79.

[73] Tian Man-Man, Li Hua-Rong, Chen Ling, Ju Xin, Shu Yuan-Jie. 2015. „Phase Diagrams of the MeNQ/HN and HN/NQ Binary Systems”. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12 (2) : 271-286.

[74] Davies J. Phil, Provatas Arthur. 2006. *„Characterisation of 2,4-Dinitroanisole: An Ingredient for use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations”.* DSTO-TR-1904.

[75] Kuboszek Rudolf, Słoń Krzysztof, Mąkosza Mieczysław, Przybylik Róża, Lachiewicz Dariusz. 1981. *„Sposób wytwarzania pięcionitrodwufenylometanu i sześcionitrodwufenylometanu”.* Patent RP 110196 B2 (zgłoszony 1978).

[76] Kaplan L. David, Kaplan M. Arthur. 1983. „Reactivity of TNT & TNT-microbial reduction products with soil components”. Technical Report NATICK/TR-83/041, Massachusetts.

[77] Qasim Mohammad, Gorb Leonid, Magers David, Honea Patrica., Leszczynski Jerzy, Moore Brett, Taylor Lyssa, Middleton Matthew. 2009. „Structure and reactivity of TNT and related species: application of spectroscopic approaches and quantum-chemical approximations toward understanding transformation mechanisms". *J. Hazard. Mater.* 15 (167) : 154-163.

[78] Mitchell R. Alexander, Pagoria F. Philip, Schmidt D. Robert. 2000. „*Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution".* Patent USA 6069277 A.

[79] Zlotin S.G., Kilslitin P.G., Samet A.V., Serebryakov E.A., Konyushkin L.D., Semenov V.V., Buchanan A.C., Gakh A.A.. 2000. „Synthetic Utilization of Polynitroaromatic Compounds. 1. S-Derivatization of 1-Substituted 2,4,6-Trinitrobenzenes with Thiols". *J. Org. Chem.* 65 (25) : 8430-8438.

[80] Benedetti Fabio, Marshall R. Donald, Stirling J.M. Charles, Leng L. John. 1982. „Regiospecificity in Nucleophilic Displacement of Aromatic Nitro-groups". *J. Chem. Soc. Commun.* 16 : 918-919.

[81] Spear J. Robert, Wilson S. William. 1982. „*Recent approaches to the synthesis of high explosive and energetic materials: A review".* Report MRL-R-850, Melbourne : Department of Defence, ISBN 0642877793.

[82] Tanasescu Ioan, Nanu Ioan. 1942. „Ueber Nitrone, II. Mitteil.: Kondensation von Aryl-nitrosoverbindungen mit Dinitrotoluol". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 75 (6) : 650-655.

[83] Sabnis W. Ram. 2007. *Handbook of Acid-Base Indicators*. Boca Raton London New York : CRC Press, ISBN 13: 978-0-8493-8219-2.

[84] Urbański Tadeusz. 1964. „*Chemistry and technology of explosives*". vol. I, New York : Pergamon Press, ISBN 0-08-026206-6.

[85] Mishra S. Vijaya, Vadali R. Subbaraidu, Garg K. Rakesh, Joshi S. Vivek, Wasnik D. Rajbal, Asthana Srinandan. 2013. „Studies on FOX-7 Based Melt Cast High Explosive Formulations". *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 10 (4) : 569-580.

[86] Cudziło Stanisław, Trzciński A. Waldemar, Dyjak Sławomir, Nita Marcin. 2012. „Topliwe mieszaniny wybuchowe z trinitrotoluenem i dinitroanizolem − porównanie właściwości". *Biul. WAT* LXI (4) : 281-292.

[87] Zbarskii V., Yudin N.. 1995. *Russ. J. Org. Chem.* 31 : 1075-1076.

[88] Sitzmann E. Michael, Dacons C. Joseph. 1973. „Formation of 2,4,6-Trinitrobenzonitrile and 4-Chloro-5,7-dinitro-2-(2,4,6-trinitrophenyl)quinazoline 1-Oxide by the Action of Nitrosyl Chloride on 2,4,6-Trinitrotoluene". *J. Org. Chem.* 38 (26) : 4363-4365.

[89] Atkins L. Ronald, Hollins A. Richard, Wilson S. William. 1986. "Synthesis of polynitro compounds. Hexasubstituted Benzenes". *J. Org. Chem.* 51 (17) : 3261-3266.

[90] Sitzmann E. Michael, Kaplan A. Lloyd, Angers Isaac. 1977. „Fluorotrinitromethane as an Alkaline Nitrating Agent. Preparation of α,2,4,6-Tetranitrotoluene from 2,4,6-Trinitrotoluene". *J. Org. Chem.* 42 : 563-564.

[91] Makarevich A.V., Shcherbinin M.B., Bazanov A.G., Tselinskii I.V.. 1999. „Ion-radical reactions of carbanions of n-nitrotoluenes, 2,4-dinitrotoluenes and 2,4,6-trinitrotoluenes with polynitroalkanes". *Russ. J. Org. Chem.* 35 (5) : 684-692.

[92] Mitchell R. Alexander, Pagoria F. Philip, Schmidt D. Robert. 1995. „*Conversion of the rocket propellant UDMH to a reagent useful in Vicarious Nucleophilic Substitution reactions".* JANNAF Safety & Environmental Protection Subcommitte Meeting, Tampa, Florida.

[93] Mitchell R. Alexander, Pagoria F. Philip, Schmidt D. Robert. 1996. 211st American Chemical Society National Meeting 78-82, New Orleans, USA.

[94] Wu Bo, Yang Hongwei, Wang Zhixin, Lin Qiuhan, Ju Xuehai, Lu Chunxu, Cheng Guangbin. 2014. „Synthesis and characterization of new energetic derivatives containing a high nitrogen content moiety and picryl group: a new strategy for incorporating the picryl functionality". *RSC Adv.* 4 : 53282-53290.

[95] Sitzmann E. Michael. 1974. „Chemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene – initial products". *J. Chem. Eng. Data* 19 (2) : 179-181.

[96] Agrawal Jai Prakash, Hodgson Robert Dale. 2007. *Organic Chemistry of Explosives*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd. ISBN-13: 978-0-470-02967-1.

[97] Shipp G. Kathryn, Kaplan A. Lloyd, Sitzmann E. Michael. 1972. „Reactions of a-Substituted Polynitrotoluenes. 111. 2,4,6-Trinitrobenzyl Anion as a Nucleophile at Aromatic Carbon". *J. Org. Chem.* 37 (12) : 1966-1970.
[98] Shipp G. Kathryn, Kaplan A. Lloyd. 1967. „Polynitrobenzophenone". Patent USA 3574758.
[99] „*Hexanitrostilbene (HNS)".* Materiały reklamowe EURENCO 2013. www.eurenco.com/wp-content/uploads/2013/07/HNS.pdf [strona dostępna 12.2015]
[100] Kerley I. Gerald. 1985. „*Theoretical equations of state for the detonation products of explosives".* Proc. of 8th Symposium (International) on Detonation, 540-547, Albuquerque, USA.
[101] *„Oktogen - termostabilny materiał wybuchowy".* 1987. (Syczewski Michał, tłum. z ros. i uzup.) Warszawa : Wyd. MON.
[102] Claus A., Becker H. 1883. „Ueber Trinitrotoluol und das flüssige Dinitrotoluol". *Chemische Berichte* 16 : 1597.
[103] Atkins R., Nielsen A., Bergens C., Wilson W.. 1984. „Synthesis of polynitrobenzenes. Oxidation of polynitroanilines and their N-hydroxy, N-methoxy, and N-acetyl derivatives". *J. Org. Chem.* 49 (3) : 503-507.
[104] Lock Gunther. 1933. „Ueber die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, II. Mitteil.: Polynitrobenzaldehyde". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 66 (12) : 1759-1765.
[105] Clarke T.H., Hartman W.W.. 1922. „1,3,5-trinitrobenzene". *Org. Synth.* (2) : 93.
[106] Meyer L., Giersbach J.. 1889. *Berichte* 7 (2) 22 : 24.
[107] Lee Woong Hee, Park Gyoo Soon, Kim Seok Chan. 2011. „The Phthaloyl chloride-Induced Conversion Reactions of Trinitrobenzene into Nitroaryl Halides". *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (8) : 2820-2822.
[108] Fittig R., Velguth J.. 1868. „Ueber das Isoxylol, einen neuen, mit dem Xylol isomerischen Kohlenwasserstoff". *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 148 : 1-23.
[109] Fieser F. Luis, Clapp C. Richard, Daudt H William. 1942. „Methylation of aromatic nitro compounds with lead tetraacetate". *J. Am. Chem. Soc.* 64 (9) : 2052-2059.
[110] Mąkosza Mieczysław, Winiarski Jerzy. 1987. „Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen". *Acc. Chem. Res.* 20 (8) : 282-289.
[111] Jorgenson J. Margaret, Hartter R. Donald. 1963. „A Critical Re-evaluation of the Hammett Acidity Function at Moderate and High Acid Concentrations of Sulfuric Acid. New H_0 Values Based Solely on a Set of Primary Aniline Indicators". *J. Am. Chem. Soc.* 85 (7) : 878-883.
[112] Sierra J., Ojeda M., Wyatt P.A.H.. 1970. „The D_0 acidity function in deuterium sulphate solutions at 25 °C". *J. Chem. Soc. B* : 1570-1573.
[113] Iyer Sury. 1982. „Explosive Desensitization Studies via Chemical Group Modification. Nitroso-Derivatives of RDX and 3-Amino-TNT". *Propellants Explos. Pyrotech.* 7 (2) : 37-39.
[114] Iyer Sury. 1984. „Explosive Desensitization Studies via Chemical Group Modification II. 3,5-diamino and 3,5-dichloro-2,4,6-trinitrotoluene". *J. Energ. Mater.* 2 (1-2) : 151-158.
[115] Yasuda K. Stanley. 1964. „Identification of impurities in α-trinitrotoluene by thin-layer chromatography". *J. Chromatogr.* 13 : 78-82.
[116] Parnes Z.N., Shein S.M., Kalinkin M.I., Sidel'nikova L.I., Kursanov D.N.. 1971. „Jackson-Meisenheimer complexes as hydride-ion donors". *Bull. Acad. Sci. USSR* 20 (10) : 2237-2240.
[117] Kawakami Takehiko, Suzuki Hitomi. 1999. „Masked Acylation of *m*-Dinitrobenzene and Derivatives with Nitroalkanes under Basic Conditions: Nitromethylation and α–(Hydroxyimino)alkylation". *Tetrahedron Lett* 40 : 1157-1160.
[118] Shipp G. Kathryn. 1964. „Reactions of R-substituted polynitrotoluenes. I. Synthesis of 2,2′,4,4′,6,6′-hexanitrostilbene". *J. Org. Chem.* 29 : 2620–2623.
[119] Veuter F.A., Fouche C.F.. 1996. „*The effects of additions (HNS) in explosives filling on the integrity of TNT based columns and finally the terminal performance of the shells".* Proc. 27th International Annual Conference ICT, 68-1/-Karlsruhe, Germany.
[120] Gnehm R.. 1874. „Ueber Derivate des Methyldiphenylamins". *Chemische Berichte* 7 (2) : 1399-1401,

DOI: 10.1002/cber.187400702142.

[121] Wittich Regina-Michaela, Benjamin Ali Haidour, van Dillewijn Pieter, Ramos Juan-Luis. 2008. „OYE Flavoprotein Reductases Initiate the Condensation of TNT-Derived Intermediates to Secondary Diarylamines and Nitrite". *Environ. Sci. Technol.* 42 : 734.

[122] Brand K., Eisenmenger T.. 1913. „Ueber die partielle Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege. III". *J. Prakt. Chemie* 2 (87) : 504.

[123] Channon H., Mills G., Williams R.. 1944. „The metabolism of 2,4,6-trinitrotoluene (α-T.N.T.)". *Biochem J.* 38 (1) : 70-85.

[124] Wang Ch., Lyon D., Hughes J., Bennett G.. 2003. „Role of hydroxyloamine intermedieates in the phytotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene by Myriophyllum aquaticum". *Environ. Sci. Technol.* 37 : 3595-3600.

[125] Lemberg R., Callaghan J.P.. 1945. „Metabolism of aromatic nitro compounds. 3. Isolation of Reduction Products of 2,4,6-Trinitrotoluene from the Urine of Rats and from Human Urine." *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.* 23 : 13-20.

[126] Sachs S., Everding K.. 1901. *Chemisches Zentralblatt* 72 : 69.